ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

63. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

DREIUNDSECHZIGSTER BAND

Mit 308 Textfiguren

(Abgeschlossen Juli—August 1930)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1930

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 7. Juli 1930.

Seite

Alexander A. Rusterholz, Über den Einfluß der Absorption bei Debye-Scherrer-Aufnahmen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1930) . . 1

L. S. Ornstein und **H. Lindeman,** Die Intensitäten der Balmerlinien als Funktion der Anregungsbedingungen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 9 Abbild. (Eingegangen am 14. Mai 1930) 8

Werner Braunbek, Die Moseleydiagramme der Ionisierungsspannungen der leichten Atome und Ionen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Mai 1930) 20

Heinz Doerffler, Biegungs- und Transversalschwingungen piezoelektrisch angeregter Quarzplatten. (Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M.) Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Mai 1930) 30

V. Weisskopf und **E. Wigner,** Berechnung der natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1930) 54

G. v. Hevesy, J. Böhm und **A. Faessler,** Quantitative röntgenspektroskopische Analyse mit Sekundärstrahlen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1930) 74

Axel E. Lindh, Zur Kenntnis des *K*-Röntgenabsorptionsspektrums der Elemente Ni, Cu und Zn. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Mai 1930) 106

K. P. Jakowlew, Über die Absorption der Kanalstrahlen durch feste Körper. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1930) 114

D. Iwanenko und **K. Nikolsky,** Über den Zusammenhang zwischen den Cauchy-Riemannschen und Diracschen Differentialgleichungen. (Eingegangen am 8. Mai 1930) 129

Günther Heyse, Kohäsionseigenschaften von Calciumchloridkristallen. (Eingegangen am 11. Mai 1930) 138

Kotarô Honda, Über die ferromagnetischen Theorien von P. Weiss und W. Heisenberg. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1930) 141

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 14. Juli 1930.

Ernst Stahel, Über den Ursprung der weitreichenden α-Strahlen des Th C. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 1 Abbild. (Eingegangen am 19. Mai 1930) 149

Werner Braunbek, Berechnung der Röntgen-*K*-Terme der leichtesten Elemente und der Edelgase aus optischen Ionisierungsspannungen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Mai 1930) 154

Seite

R. de L. Kronig und **Y. Fujioka**, Intensitäten in den Spektren zweiatomiger Moleküle bei Entkopplung des Elektronenbahnimpulses. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Mai 1930) 168

Y. Fujioka, Intensitäten in He_2-Banden bei Entkopplung des Elektronenbahnimpulses. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Mai 1930) . . . 175

R. Minkowski, Bemerkungen über den Einfluß der Selbstabsorption auf Intensitätsmessungen von Spektrallinien. (Eingegangen am 16. April 1930) 188

R. Minkowski und **W. Mühlenbruch**, Die Übergangswahrscheinlichkeiten in den beiden ersten Dubletts der Hauptserie des Cäsiums. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. April 1930) 198

K. Ohshima und **G. Sachs**, Röntgenuntersuchungen an der Legierung AuCu. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 17. April 1930) . . . 210

Panchanon Das, Über Raman- und Resonanzstrahlung. (Eingegangen am 13. April 1930) 224

W. Busse, Ausdehnung und Intensität von Debyelinien oder Ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparat-Dimensionen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1930) 227

F. London, Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1930) 245

A. Przeborski, Über die Struktur der Absorptionsbanden des Tellurs. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Mai 1930) 280

Carl Leiss, Über einen verbesserten Quarzspektrographen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1930) 287

Egil A. Hylleraas, Bemerkungen zu meiner Arbeit: „Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms nach der Wellenmechanik". (Eingegangen am 15. Mai 1930) 291

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 21. Juli 1930.

N. Ageew und **G. Sachs**, Röntgenographische Bestimmung der Löslichkeit von Kupfer in Silber. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 7 Abbild. (Eingegangen am 26. April 1930) 293

K. Basu, Eigenwertproblem für einen Elektronendipol im Atomfeld. (Eingegangen am 4. Mai 1930) 304

Ernst Lau, Multiplex-Interferenzspektroskop. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 6. Mai 1930) 313

W. A. Sokolow, Kompensationselektrometer für radioaktive Messungen in radioinfizierten Gebäuden. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Mai 1930) 318

V. Kondratjew, Die Träger einiger Flammenspektren. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1930) 322

H. Cordes und **H. Sponer**, Die Molekülabsorption des Chlors, Broms, Jodchlorids und Jodbromids im äußersten Ultraviolett. I. Mitteilung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1930) 334

Seite

D. Coster, K. S. Knol und **J. A. Prins,** Unterschiede in der Intensität der Röntgenstrahlenreflexion an den beiden 111-Flächen der Zinkblende. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1930) 345

H. Fränz, Zertrümmerungsversuche an Bor mit α-Strahlen von RaC'. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1930) 370

W. Bothe, Zertrümmerungsversuche an Bor mit Po-α-Strahlen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1930) 381

Johanna G. Eymers, Intensitätsmessungen im Bandenspektrum des Quecksilberhydrids. II. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Mai 1930) 396

G. H. Visser, Notiz zur optischen Dissoziation des Cäsiumjodids. (Eingegangen am 5. Juni 1930) 402

Gerhard Liebmann, Die Temperaturstrahlung der ungefärbten Oxyde im Sichtbaren. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1930) . . 404

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 28. Juli 1930.

Erik Ekefors, Das Bogenspektrum von Stickstoff. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1930) 437

Magdalene Forró und **Emerich Patai,** Messungen von Kontaktpotentialen einiger Metalle. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1930) 444

Heinrich Kuhn, Über die Deutung eines Typus von diffusen Bandenspektren. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1930) 458

J. A. Prins, Die Reflexion von Röntgenstrahlen an absorbierenden idealen Kristallen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Mai 1930) . . . 477

Adam Kronenberger, Über die Absorption und Lumineszenz von Benzol und Benzolderivaten bei -259^0. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1930) 494

H. A. Stuart, Über den Kerreffekt an Gasen und Dämpfen. II. Temperaturabhängigkeit und Ergebnisse für eine Reihe von organischen Molekülen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juni 1930) 533

W. Meissner und **H. Franz,** Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. VIII. Supraleitfähigkeit von Niobium. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. Juli 1930) 558

G. I. Pokrowski, Über eine mögliche Wirkung kurzwelliger Strahlung auf Atomkerne. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1930) . . . 561

L. Rosenfeld, Bemerkung über die Invarianz der kanonischen Vertauschungsrelationen. (Eingegangen am 20. Mai 1930) 574

B. Rajewsky, Anordnung zur Messung kleinster Lichtintensitäten. (Aus dem Universitäts-Institut für physikal. Grundlagen der Medizin, Frankfurt a. M.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Juni 1930) 576

Seite

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 2. August 1930.

Jadwiga Brzozowska, Über die Struktur der Bande von $\lambda = 2482{,}07$ bis $\lambda = 2476{,}06$ Å im Hg-Spektrum. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1930) 577

Ulrichfritz Mennicke, Über die Breite von Spektrallinien bei Elektronenstoßanregung. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1930) 584

M. Czerny und **V. Plettig,** Über den Astigmatismus bei Spiegelspektrometern. II. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1930) 590

N. H. Frank, Zur Theorie der galvanomagnetischen, thermomagnetischen und thermoelektrischen Erscheinungen in Metallen. (Eingeg. am 11. Juni 1930) 596

S. Pieńkowski, Über die Strukturen von Zellulosefasern des Holzes. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juni 1930) 610

Rudolf Ladenburg und **Günther Wolfsohn,** Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie. I. Über die Dispersion des Quecksilberdampfes im Ultraviolett. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 12. April 1930) 616

Günther Wolfsohn, Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie. II. Die Dispersion von Quecksilberdampf zwischen 7500 und 2650 Å. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. April 1930) . . 634

Z. A. Epstein, Zur Theorie des Supraleitvermögens der Elemente. II. Über eine Grundvorstellung von der Entstehungsweise der Supraleitung. (Eingegangen am 25. April 1930) 640

N. v. Raschevsky, Bemerkung zur Ionentheorie der Nervenreizung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1930) 660

N. v. Raschevsky, Über eine für die Biophysik interessante Art von Hysterese. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1930) 666

H. Norinder, Ein besonderer Typus des Kathodenoszillographen. Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1930) 672

E. Gross, Über Änderung der Wellenlänge bei Lichtzerstreuung in Kristallen. (Eingegangen am 11. Juni 1930) 685

V. S. Vrkljan, Zur Frage der Abnahme der Lichtgeschwindigkeit. (Eingegangen am 12. Mai 1930) 688

V. Danilow, Über den Virialsatz in der relativistischen Gastheorie. (Eingegangen am 23. Mai 1930) 692

Erhard Tornier, Eine neue Grundlegung der Wahrscheinlichkeitsrechnung. (Eingegangen am 7. Juni 1930) 697

L. Zehnder, Welche Folgerungen müssen die klassische Physik und die Chemie aus dem Prinzip größter Einfachheit ihrer Grundlagen ziehen? (Eingegangen am 12. Juni 1930) 706

Felix Joachim v. Wisniewski, Die Diracschen und Maxwellschen Differentialgleichungen. (Eingegangen am 7. Juni 1930) 713

W. Braunbek, Berichtigung zu meiner Arbeit: „Berechnung der Röntgen-K-Terme usw.“. (Eingegangen am 10. Juli 1930) 718

Seite

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 7. August 1930.

F. Hund, Zur Deutung der Molekelspektren. V. Die angeregten Elektronenterme von Molekeln mit zwei gleichen Kernen (H_2, He_2, Li_2, N_2^+, N_2...). Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1930) 719

Friedrich Rinne und **Wolfgang Riezler**, Über die Plastizität von Steinsalz, Bromsilber und Jodsilber bei wechselnden Temperaturen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1930) 752

W. Bleeker, Über das Intensitätsverhältnis der Resonanz- und Interkombinationslinie von Ca. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität in Utrecht.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. Juni 1930) 760

Alexander Smakula, Über die Verfärbung der Alkalihalogenidkristalle durch ultraviolettes Licht. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1930) 762

Egil A. Hylleraas, Wellenmechanische Berechnung der Gitterenergie und der Gitterkonstante des Lithiumhydrids. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Juni 1930) 771

G. Gentile, Wechselwirkung zwischen einem H- und einem He-Atom und zwischen zwei He-Atomen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Mai 1930) 795

Fritz Sauter, Lösung der Diracschen Gleichungen ohne Spezialisierung der Diracschen Operatoren. (Eingegangen am 24. Mai 1930) 803

H. v. Steinwehr und **A. Schulze**, Über die Natur des explosiblen Antimons. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1930) 815

Otto Fuchs, Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger organischer Dämpfe. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Mai 1930) 824

S. Kyropoulos, Dielektrizitätskonstanten regulärer Kristalle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1930) 849

V. Fock, Bemerkung zum Virialsatz. (Eingegangen am 30. Mai 1930) . . . 855

R. D. Kleeman, Mögliche Elektroneneigenschaften. (Eingegang. am 5. Mai 1930) 859

K. F. Schotzky, Bemerkung zur Arbeit von M. Siegbahn und T. Magnusson: „Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. I." (Eingegangen am 1. Juli 1930) 864

O. v. Eberhard, Nachtrag zu meiner Arbeit: „Kritische Untersuchung der in der Literatur zu findenden Formeln für die Störung der Geschoßbewegung im Vakuum durch die Erdrotation" 865

Autorenregister 866

Über den Einfluß der Absorption bei Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Von **Alexander A. Rusterholz** in Zürich.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1930.)

Bei der Berücksichtigung des Absorptionseinflusses auf die Intensitäten der Interferenzlinien von Debye-Scherrer-Diagrammen stößt man bei Verwendung von Stäbchen mit kreisförmigem Querschnitt auf Integrale, die man entweder graphisch oder numerisch auswertet, zwei Verfahren, die beide mühsam und zeitraubend sind. Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, zu zeigen, daß diese Integrale sich im Falle großer Absorption streng lösen lassen.

Von mehreren Autoren sind Formeln aufgestellt worden, die gestatten, die Intensität von Röntgeninterferenzen an Kristallen zu berechnen. Dabei wird angenommen, daß die Strahlen an einem Kristall von sehr kleinen Ausmaßen reflektiert werden, so daß alle Stellen des Kristalls von Strahlen gleicher Intensität getroffen werden. Hat man es jedoch mit einem Kristall von größeren Ausmaßen zu tun, so ist das nicht mehr der Fall. Es ist dann unbedingt notwendig, die Absorptionsverhältnisse in Betracht zu ziehen.

J_e sei die Intensität des auf ein reflektierendes Volumenelement dV fallenden Strahles, J_r die Intensität des an dV reflektierten Strahles, letztere gemessen in der Entfernung ϱ von dV. Dann ist

$$J_r = J_e \cdot p(\varrho, \varphi) \cdot dV.$$

p bedeutet eine von ϱ und vom Winkel φ, welchen der einfallende und der reflektierte Strahl miteinander einschließen, abhängige Funktion. Ist s_1 der Weg, den der Primärstrahl, dessen Intensität mit J bezeichnet sei, durch den Kristall bis zu dV zurückgelegt, so wird $J_e = J \cdot e^{-\mu s_1}$. μ bedeutet den linearen Absorptionskoeffizienten. Analog beobachtet man nicht J_r, sondern $J_r \cdot e^{-\mu s_2}$, wenn man mit s_2 den Weg des reflektierten Strahles im Kristall bezeichnet. Die gesamte Intensität $\bar{J}$ des am ganzen Kristallvolumen V reflektierten Strahles in der mittleren Ent-

fernung ϱ_0 von V ergibt sich dann, da die Dimensionen von V gewöhnlich klein sind gegenüber ϱ_0, zu

$$\overline{J} = J \,.\, p\,(\varrho_0) \,.\, \iiint_V e^{-\mu\,(s_1 + s_2)}\, dV$$

statt $\bar{J} = J \cdot p\,(\varrho_0) \cdot V$, wenn keine Absorption vorhanden wäre.

$$\iiint_V e^{-\mu\,(s_1 + s_2)}\, dV$$

ist eine mit φ veränderliche Größe, die bekannt sein muß, falls man die Winkelabhängigkeit von p aus den Intensitätsmessungen bestimmen will.

Bei der Anordnung nach der Debye-Scherrer-Methode ist das reflektierende Volumen V ein Zylinder von der Höhe h, die gewöhnlich klein ist im Verhältnis zum Radius der Kamera. Beobachtet wird in der Nähe des Primärstrahls. Dann ist

$$\iiint_V e^{-\mu\,(s_1 + s_2)}\, dV = h \cdot \iint_F e^{-\mu\,(s_1 + s_2)}\, df = h \cdot A\,(\varphi),$$

$$A\,(\varphi) = \iint_F e^{-\mu\,(s_1 + s_2)}\, df, \tag{1}$$

wobei die Integration nur über den Querschnitt des Stäbchens erstreckt werden muß.

Im folgenden wird paralleles Licht, also verschwindende Divergenz angenommen.

Es ist möglich, $A\,(\varphi)$ analytisch auszurechnen bei einem Stäbchen mit quadratischem Querschnitt*. Bei kreisförmigem Querschnitt nimmt $A\,(\varphi)$ bei Verwendung von Polarkoordinaten r, ψ folgende Gestalt an (R = Radius des Stäbchens):

$$A\,(\varphi) = \int_0^R \int_0^{2\pi} e^{-\mu R\left[\sqrt{1-\left(\frac{r}{R}\right)^2 \sin^2(\psi-\varphi)} + \sqrt{1-\left(\frac{r}{R}\right)^2 \sin^2\psi} - \frac{r}{R}\cos(\psi-\varphi) + \frac{r}{R}\cos\psi\right]} r\, dr\, d\psi.$$

Setzt man $r = r' \cdot R$, so wird

$$A\,(\varphi) = R^2 \cdot \int_0^{+1} \int_0^{2\pi} e^{-\mu R\,[\sqrt{1 - r'^2 \sin^2(\psi-\varphi)} + \sqrt{1 - r'^2 \sin^2\psi} - r' \cdot \cos(\psi-\varphi) + r'\cos\psi]} r'\, dr'\, d\psi.$$

Man sieht daraus, daß die Winkelabhängigkeit von $A\,(\varphi)$ die gleiche ist bei allen Stäbchen, für welche das Produkt aus Radius und Absorptionskoeffizient den gleichen Betrag hat.

---

* H. Mark, Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. S. 424.

Dieses Integral kann im allgemeinen Falle analytisch nicht berechnet werden. Man muß entweder graphische (bei kleinem $\mu \cdot R$) oder numerische Methoden zu Hilfe ziehen. Auf diese Weise haben Debye und Scherrer*, Claassen**, Greenwood*** und Möller und Reis**** diese Integrale für einige Spezialfälle bestimmt.

Im Grenzfalle großer Werte von $\mu \cdot R$ vereinfachen sich jedoch die Verhältnisse derart, daß es möglich ist, die angegebenen Integrale streng zu berechnen.

In Fig. 1 bedeutet POP die Richtung des Primärstrahles, OR die Richtung des reflektierten Strahles. $\sphericalangle POR$ ist gleich φ. Durch einen

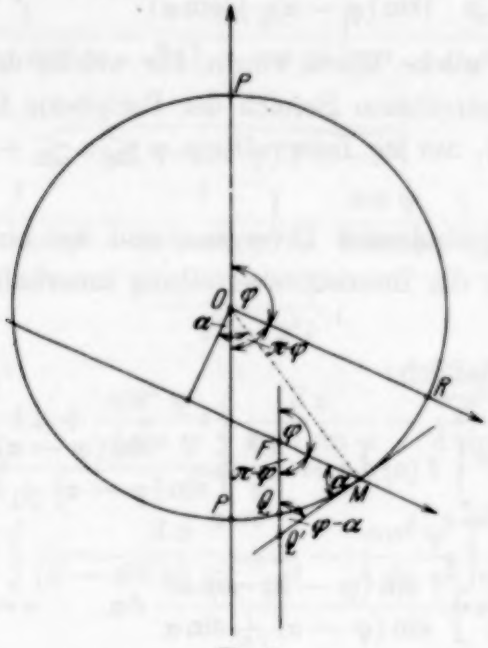


Fig. 1.

Punkt F des Flächenelementes df legen wir eine Parallele zu OR, die die Peripherie des Kreises in M und M' schneidet und von O den Abstand a hat. Der Abstand FM sei mit s bezeichnet. Man integriert zunächst über alle df, die auf der Sehne MM' liegen. Zu diesem Integral tragen wegen der großen Absorption nur solche df bei, für welche s klein ist; dann läßt sich die Kreisperipherie durch die Tangente an den Kreis in M ersetzen und die Integration über s statt bis $s = MM'$ bis $s = \infty$ erstrecken.

---

* P. Debye und P. Scherrer, Phys. ZS. **19**, 474, 1918.
** G. Greenwood, Phil. Mag. **1**, 963, 1927.
*** A. Claassen, ebenda **9**, 57, 1930.
**** H. Möller und A. Reis, ZS. f. phys. Chem. (A) **139**, 425, 1928.

Aus $\Delta FMQ'$ ($\alpha = \arccos a$, $\measuredangle FMQ' = \alpha$, $\measuredangle Q'FM = \pi - \varphi$, $\measuredangle MQ'F = \varphi - \alpha$, $FQ' = s'$) folgt

$$\frac{s'}{s} = \frac{\sin\alpha}{\sin(\varphi - \alpha)},$$

$$s + s' = s\left\{1 + \frac{\sin\alpha}{\sin(\varphi - \alpha)}\right\}.$$

Es wird dann

$$I(a) = \int_0^\infty e^{-\mu(s+s')}\,ds = \int_0^\infty e^{-\mu s\left\{1 + \frac{\sin\alpha}{\sin(\varphi-\alpha)}\right\}}\,ds,$$

$$I(a) = \frac{1}{\mu} \cdot \left\{\frac{\sin(\varphi - \alpha)}{\sin(\varphi - \alpha) + \sin\alpha}\right\} \text{ für } \cos\varphi \leqq a \leqq +1. \qquad (2)$$

(2) gilt nur für solche Werte von a, für welche der Punkt M in den von den Strahlen getroffenen Bereich der Peripherie fällt, oder, wie man sich leicht überzeugt, nur im Intervall $\cos\varphi \leqq a \leqq +1$. Für $a \leqq \cos\varphi$ ist $I(a) \equiv 0$.

Im Falle verschwindender Divergenz und bei einem punktförmigen Brennfleck gibt $I(a)$ die Intensitätsverteilung innerhalb einer Interferenzlinie an.

Man erhält schließlich:

$$A(\varphi) = R^2 \int_{\cos\varphi}^{+1} I(a)\,da = \frac{R^2}{\mu} \int_{\cos\varphi}^{+1} \frac{\sin(\varphi - \alpha)}{\sin(\varphi - \alpha) + \sin\alpha}\,da,$$

$$A(\varphi) = \frac{R^2}{\mu} \int_0^\varphi \frac{\sin(\varphi - \alpha) \cdot \sin\alpha}{\sin(\varphi - \alpha) + \sin\alpha}\,d\alpha. \qquad (3)$$

Auf ähnliche Weise läßt sich $A(\varphi)$ im Falle von divergentem Licht berechnen; die Rechnung zeigt, daß bei gewöhnlichen Verhältnissen die Abweichungen von (3) sehr klein sind, so daß die Annahme parallelen Lichtes in den meisten Fällen erlaubt ist.

Der Ausdruck (3) ist der gleiche, wie ihn Claassen auf anderem Wege abgeleitet hat. Claassen gibt an, daß man dieses Integral graphisch oder numerisch bestimmen müsse. Das Integral (3) ist aber streng lösbar.

Setzt man

$$x = \cos\alpha,$$

$$dx = -\sin\alpha\,d\alpha,$$

$$\sqrt{1 - x^2} = \sin\alpha,$$

so wird

$$\int_0^{\varphi} \frac{\sin(\varphi-\alpha)\sin\alpha}{\sin(\varphi-\alpha)+\sin\alpha}\,d\alpha = \int_{\cos\varphi}^{+1} \frac{x\cdot\sin\varphi-\sqrt{1-x^2}\cos\varphi}{x\cdot\sin\varphi+\sqrt{1-x^2}\,(1-\cos\varphi)}\,dx.$$

Der Integrand läßt sich auf folgende Weise umschreiben:

$$\left(\psi=\frac{\varphi}{2}\right),$$

$$\frac{x\cdot\sin\varphi-\sqrt{1-x^2}\cdot\cos\varphi}{x\cdot\sin\varphi+\sqrt{1-x^2}\,(1-\cos\varphi)} = \frac{x^2(1-\cos\varphi)+\cos\varphi\,(1-\cos\varphi)-x\sqrt{1-x^2}\cdot\sin\varphi}{(1-\cos\varphi)\,[2x^2-(1-\cos\varphi)]}$$

$$= \frac{1}{2}+\frac{\cos^2\psi}{2}\cdot\frac{1}{x^2-\sin^2\psi}-\frac{\sin\varphi}{2(1-\cos\varphi)}\left\{\frac{x}{(x^2-\sin^2\psi)\sqrt{1-x^2}}\right.$$

$$\left.-\frac{x^3}{(x^2-\sin^2\psi)\sqrt{1-x^2}}\right\}$$

$$= \frac{1}{2}+\frac{\cos^2\psi}{4\sin\psi}\left\{\frac{1}{x-\sin\psi}-\frac{1}{x+\sin\psi}\right\}-\frac{\cos\psi}{2\sin\psi}\cdot\left\{\frac{\cos^2\psi\cdot x}{(x^2-\sin^2\psi)\sqrt{1-x^2}}\right.$$

$$\left.-\frac{x}{\sqrt{1-x^2}}\right\},$$

$$\frac{\mu}{R^2}\cdot A(\varphi) = \frac{1}{2}\int_{\cos\varphi}^{+1} dx+\frac{\cos^2\psi}{4\sin\psi}\int_{\cos\varphi}^{+1}\frac{dx}{x-\sin\psi}-\frac{\cos^2\psi}{4\sin\psi}\int_{\cos\varphi}^{+1}\frac{dx}{x+\sin\psi}$$

$$-\frac{\cos^3\psi}{4\sin\psi}\int_{\cos\varphi}^{+1}\frac{dx}{(x-\sin\psi)\sqrt{1-x^2}}-\frac{\cos^3\psi}{4\sin\psi}\int_{\cos\varphi}^{+1}\frac{dx}{(x+\sin\psi)\sqrt{1-x^2}}$$

$$+\frac{\cos\psi}{2\sin\psi}\int_{\cos\varphi}^{+1}\frac{x\,dx}{\sqrt{1-x^2}}.$$

Substituiert man noch im vierten Integral $x-\sin\psi=1/y$ und im fünften $x+\sin\psi=1/z$, so gelangt man zu Ausdrücken, die sich leicht integrieren lassen. Das unbestimmte Integral wird

$$\int\frac{x\sin\varphi-\sqrt{1-x^2}\cos\varphi}{x\sin\varphi+\sqrt{1-x^2}\,(1-\cos\varphi)}\,dx$$

$$= \frac{1}{2}x-\frac{\cos\frac{\varphi}{2}}{2\sin\frac{\varphi}{2}}\cdot\sqrt{1-x^2}+\frac{\cos^2\frac{\varphi}{2}}{2\sin\frac{\varphi}{2}}\,ln\left[\frac{\sqrt{1-x^2}+\cos\frac{\varphi}{2}}{x+\sin\frac{\varphi}{2}}\right]. \quad (4)$$

Für $A(\varphi)$ erhält man dann

$$A(\varphi) = \frac{R^2}{\mu} \cdot \left\{ 1 + \frac{\cos^2 \frac{\varphi}{2}}{2 \sin \frac{\varphi}{2}} ln \left[\frac{\cos \varphi + \sin \frac{\varphi}{2}}{\left(1 + \sin \frac{\varphi}{2}\right)\left(1 + 2 \sin \frac{\varphi}{2}\right)} \right] \right\}, \qquad (5)$$

$$A(180^0) = \frac{R^2}{\mu}.$$

Die folgende Tabelle enthält die Werte von $\frac{\mu}{R^2} \cdot A(\varphi)$ von 10 zu 10°; daneben stehen die Werte von $A(\varphi)$ [bezogen auf $A(180^0) = 1$], die von

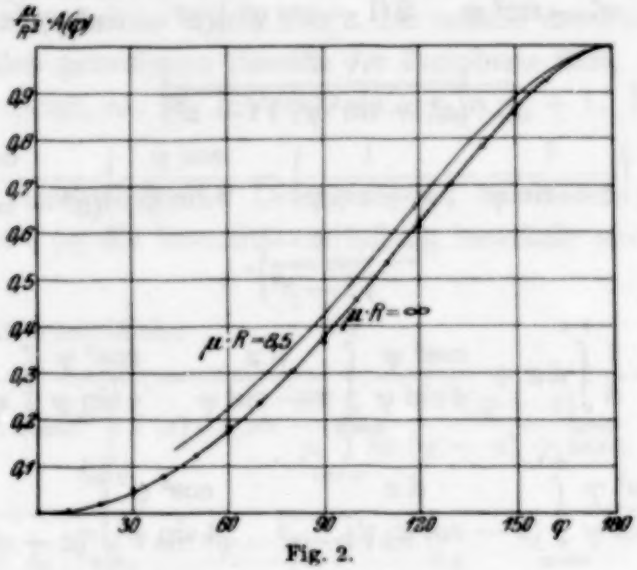


Fig. 2.

Möller und Reis für den Fall $\mu R = 100$ und $\mu R = 1000$ angegeben worden sind.

φ	$\frac{\mu}{R^2} \cdot A(\varphi)$	$\frac{A(\varphi)}{A(180^0)}$ M. u. R.	φ	$\frac{\mu}{R^2} \cdot A(\varphi)$	$\frac{A(\varphi)}{A(180^0)}$ M. u. R.
0°	0,0000		100°	0,4549	
10	0,0071		110	0,5365	
20	0,0201		120	0,6198	0,618
30	0,0457	0,0486	130	0,7032	
40	0,0801		140	0,7840	
50	0,1235		150	0,8594	0,852
60	0,1760	0,185	160	0,9254	
70	0,2362		170	0,9761	
80	0,3033		180	1,0000	1,000
90	0,3768	0,365			

Fig. 2 stellt die Funktion

$$1 + \frac{\cos^2\frac{\varphi}{2}}{2\sin\frac{\varphi}{2}} \cdot ln \left[\frac{\cos\varphi + \sin\frac{\varphi}{2}}{\left(1+\sin\frac{\varphi}{2}\right)\left(1+2\sin\frac{\varphi}{2}\right)} \right]$$

dar. Die schwarzen Punkte bedeuten die Werte von Reis und Möller; daneben ist noch der Verlauf von $\frac{\mu}{R^2} \cdot A(\varphi)$ für den Fall $\mu \cdot R = 8{,}5$ eingezeichnet, was etwa einem Al-Stäbchen vom Durchmesser 1,3 mm bei Verwendung von Cu$K\alpha$-Strahlung entspricht. Diese Funktion ist numerisch bestimmt worden.

Wie andere Berechnungen zeigen, stimmt die Funktion $A(\varphi)$ für Werte von $\mu \cdot R > 50$ praktisch mit der angegebenen Funktion (5) überein, so daß der Gebrauch von Formel (5) in allen diesen Fällen die langwierigen numerischen Berechnungen bedeutend abkürzen kann.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Mai 1930.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Die Intensitäten der Balmerlinien als Funktion der Anregungsbedingungen.

Von **L. S. Ornstein** und **H. Lindeman** in Utrecht.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1930.)

Die Intensitäten der von einem Geisslerrohr ausgestrahlten Balmerlinien werden bei verschiedenen Stromstärken und Drucken untersucht und hieraus Schlüsse über den Mechanismus des Leuchtens gezogen. Es wird gezeigt, daß die Emission nur zum Teil durch Wiedervereinigung zustande kommt. Weiter wird nachgeprüft, ob eventuell eine „effektive Temperatur" besteht, womit sich die Elektronenanregung beschreiben ließe. Gezeigt wird, wie die Intensitätsmessungen zu einer Prüfung der quantenmechanisch von Elsasser* berechneten Anregungswahrscheinlichkeiten führen können.

1. Wie Ornstein, Burger und Kapuscinski** gezeigt haben, sind bei Helium die Intensitäten der verschiedenen Linien stark von den Anregungsbedingungen abhängig. Um diese Abhängigkeit für Wasserstoff zu untersuchen, haben wir Intensitätsmessungen an den Balmerlinien ausgeführt, die in einem Woodschen Entladungsrohr erregt wurden. Stromstärke und Druck im Rohre wurden innerhalb weiter Grenzen variiert, und der Einfluß dieser Variation auf die Intensitäten (bzw. Intensitätsverhältnisse) der Linien untersucht. Hierdurch wird es möglich, einige Einsicht in den Mechanismus des Wasserstoffleuchtens zu gewinnen.

2. Experimentelle Methoden.

Benutzt wurde dasselbe wassergekühlte Entladungsrohr, das J. L. Snoek und L. S. Ornstein bei ihren Absorptionsmessungen verwendeten***. Dies Rohr emittiert ein intensives Balmerspektrum; bei kleiner Stromstärke wird aber das Viellinienspektrum relativ stark gegenüber den Balmerlinien. Eine Diffusionspumpe und eine Motorpumpe erhielten das Vakuum im Rohr, das dauernd von feuchtem Wasserstoff durchströmt wurde. Quecksilber wurde mit flüssiger Luft ausgefroren. Der Druck wurde an einem verkürzten McLeodschen Manometer (nach Dr. U. van Reden) abgelesen; er konnte von 0,001 bis 0,1 mm variiert werden und war sehr gut konstant

---

* W. Elsasser, ZS. f. Phys. **45**, 522, 1927.

** L. S. Ornstein, H. C. Burger und W. Kapuscinski, ZS. f. Phys. **51**, 34, 1928.

*** J. L. Snoek jr. und L. S. Ornstein, ZS. f. Phys. **50**, 600, 1928.

zu halten. Die Stromstärke wurde von 5 bis 300 mA variiert und war bis auf einige Prozente konstant zu halten. Das Rohr wurde mit 1500 Volt Gleichstrom betrieben. Die Spannung zwischen den Elektroden konnte an einem Elektrometer abgelesen werden.

Die Intensitäten wurden mittels der im Utrechter Institut gebräuchlichen photographischen Methode gemessen. Die Schwärzungsmarken wurden mittels einer Standardlampe nach der Methode der Spaltbreitenvariation angebracht und aus ihnen in bekannter Weise die Schwärzungskurven hergeleitet. Die Expositionszeiten lagen zwischen 10 Sekunden und 10 Minuten. Für die Linien H_α und H_β benutzten wir einen Hilgerschen Glasspektrographen und Ilford-Special-Rapid-Panchromatic-Platten, für H_β und die höheren Linien einen Hilgerschen Quarzspektrographen und Ilford-Iso-Zenith-Platten. Entwickelt wurde mit Rodinal 1 : 15 bei 18° C, $6^1/_2$ Minuten.

3. Meßergebnisse.

a) Die Intensität als Funktion der Stromstärke. In Fig. 1 ist die Intensität I der Linien H_α und H_β dargestellt als Funktion der Stromstärke i bei einem Druck von 0,018 mm. Weil die Expositionszeiten für die verschiedenen Stromstärken verschieden waren, wurden bei einer Stromstärke mehrere Expositionszeiten gewählt und daraus das Schwarzschildsche p berechnet, womit die Intensitäten aufeinander bezogen werden konnten. Für die höheren Linien war dies unmöglich, weil die Expositionszeiten zu weit auseinanderlagen.

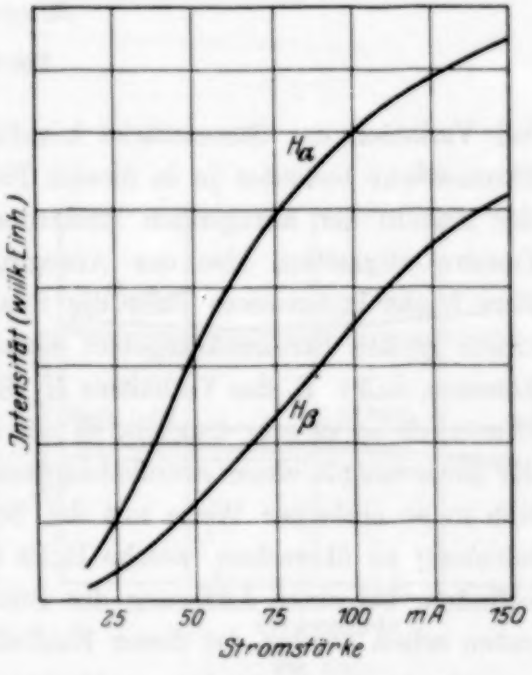


Fig. 1.

Aus Fig. 1 sieht man, daß die Intensität ungefähr proportional dem Quadrat der Stromstärke ist. Dies kann man verstehen, wenn man bedenkt, daß der Elektronenstrom erstens die H-Moleküle in Atome dissoziiert und zweitens diese Atome anregt. Man darf erwarten, daß beide Effekte etwa proportional der Stromstärke sein werden.

Bei größerer Stromstärke biegt sich die Kurve um. Dies ist analog den Ergebnissen von Ornstein, Burger und Kapuscinski* für die Heliumlinien. Das Umbiegen dürfte auch hier wohl durch Selbstabsorption zu erklären sein. In Fig. 2 haben wir für H_α und H_β den Quotient von Intensität und Stromstärke (I/i) als Funktion der Stromstärke dargestellt. Daß I/i für H_α bei kleinerer Stromstärke seinen Maximalwert erreicht als für H_β, erklärt sich durch die größere Selbstabsorption bei H_α.

b) Das Intensitätsverhältnis der Linien als Funktion der Stromstärke. Man sollte erwarten, daß bei konstantem Druck und konstanter Elektronengeschwindigkeit (konstante Spannung zwischen den Elektroden) das Intensitätsverhältnis zweier Linien, z. B. H_α/H_β,

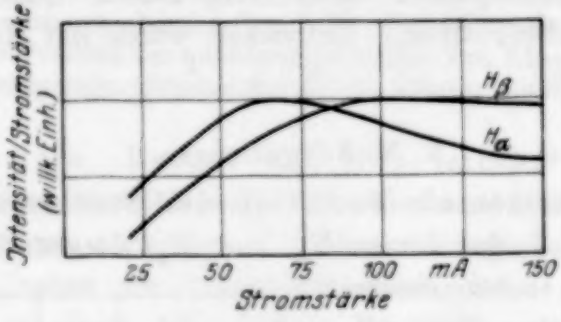


Fig. 2.

bei Variation der Stromstärke konstant sein würde. Vergrößerung der Stromstärke bedeutet ja in diesem Falle nichts anderes als Vergrößerung der Anzahl der anregenden Elektronen, und nicht eine Änderung ihrer Geschwindigkeiten, also der Anregungswahrscheinlichkeiten der Linien. Nun bleibt in unserem Falle die Spannung zwischen den Elektroden in einem großen Stromstärkegebiet ziemlich konstant, so daß wir erwarten könnten, daß z. B. das Verhältnis H_α/H_β auch ungefähr konstant sein wird. (Natürlich ist es sehr fraglich, ob wir sagen dürfen, daß der Mechanismus der Entladung in einem raumladungsbeschwerten Rohr, wie wir es benutzen, sich in so einfacher Weise mit der Stromstärke ändert. So ist es z. B. schwierig zu übersehen, welche Rolle den Ionen, die sich sicher im Rohr befinden, bei einer Änderung der Stromstärke zukommt. Wie wir aber unten sehen werden, ist dieser Einfluß der Ionen nicht bedeutend.)

Fig. 3 gibt das Verhältnis H_α/H_β und Fig. 3a H_β/H_γ und H_γ/H_δ als Funktion der Stromstärke für verschiedene Drucke. Es zeigt sich, daß H_α/H_β mit wachsendem i abnimmt. Die anderen Intensitätsverhältnisse

* l. c. S. 38.

nehmen weniger stark oder gar nicht ab. Dies kann man durch die größere Selbstabsorption von H_α erklären.

Wesentlich ist noch eine Erscheinung, die bei niedrigen Stromstärken auftritt (25 mA und weniger): bei abnehmender Stromstärke nimmt nämlich die Spannung zwischen den Elektroden stark zu, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Tabelle 1.

Stromstärke mA	Spannung zwischen den Elektroden Volt	Stromstärke mA	Spannung Volt	
250	310	150	540	
75	275	100	570	
25	250	50	540	Druck
10	375	25	520	0,005 mm
7	450	15	630	
3	525	10	700	

Die starke Zunahme der Spannung wird wahrscheinlich die Geschwindigkeiten der Elektronen bei niedrigen Stromstärken ändern und

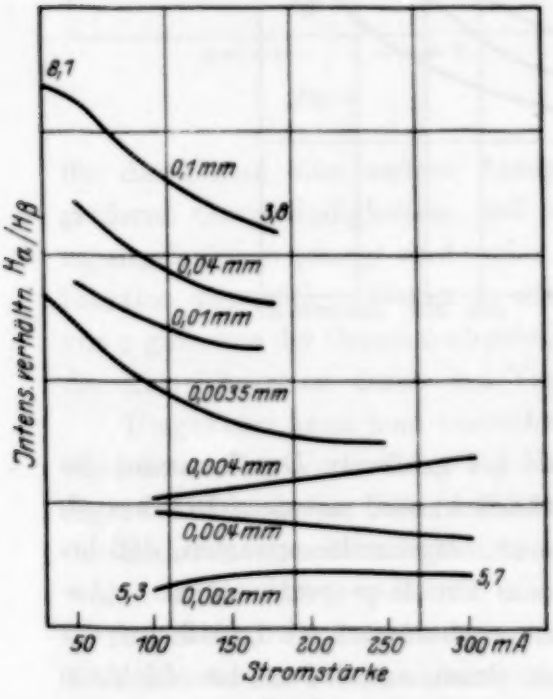


Fig. 3.

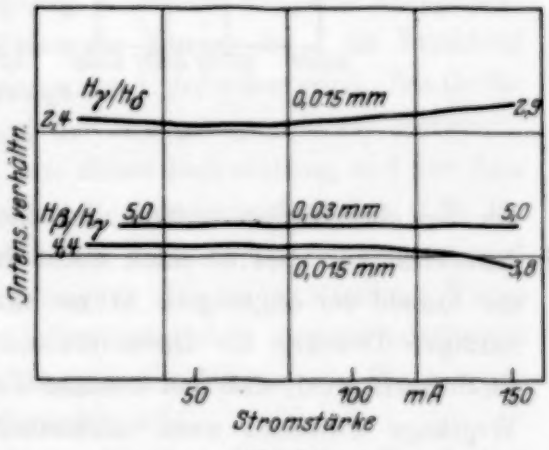


Fig. 3a.

wohl so, daß diese im Mittel mit abnehmendem i zunehmen. Dies müßte zur Folge haben, daß die höheren Balmerlinien bei niedrigen Stromstärken relativ stärker werden müßten gegenüber den niedrigeren Linien der Serie. Leider haben wir das nicht messen können, weil bei diesen niedrigen Strom-

stärken das Viellinienspektrum schon so stark auftritt, daß man von ungestörter Anregung der Balmerlinien nicht mehr reden darf. Bei einem atomaren Gas ist hier mehr zu erreichen.

c) Die Intensitäten als Funktion des Druckes. Fig. 4 gibt H_α, H_β, H_γ und H_δ als Funktion des Druckes (p). Der allgemeine Verlauf,

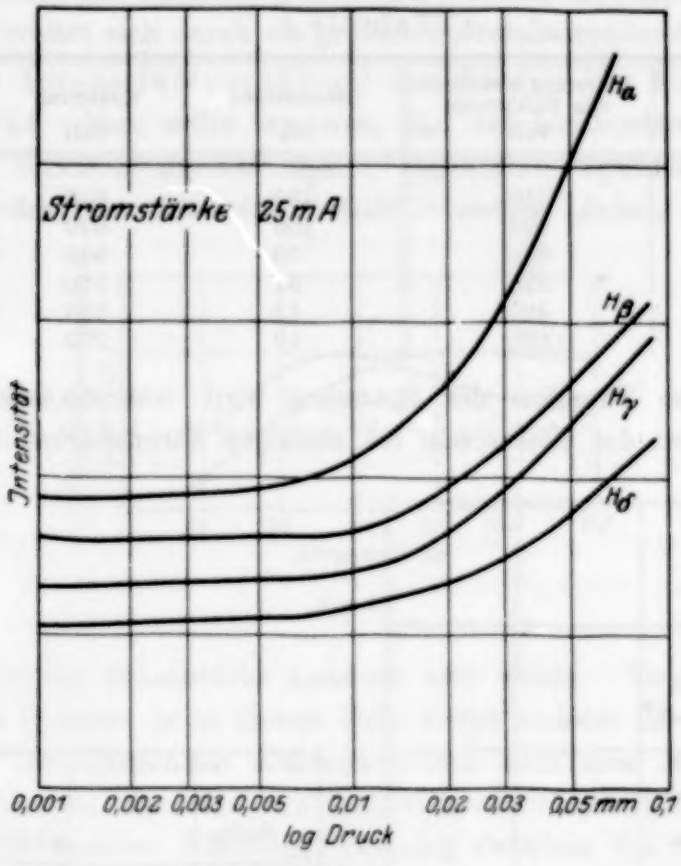


Fig. 4.

der bei allen Linien auftritt, ist dieser: Bei größerem Druck nimmt die Intensität zu. Das ist auch selbstverständlich, weil mit dem Druck auch die Anzahl der angeregten Atome zunimmt. Man sollte erwarten, daß bei mäßigen Drucken die Intensität mit dem Druck proportional ist. (Angenommen wird, daß bei solchen Drucken gearbeitet wird, daß auf der Weglänge zwischen zwei unelastischen Zusammenstößen das Elektron genügend Energie vom Felde bekommt, um wiederum anregen zu können.) Wie die Figur zeigt, besteht diese Proportionalität keineswegs. Qualitativ ist das vielleicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß die Geschwindigkeiten der Elektronen bei Druckvariation sich ändern (bei größerem Druck abnehmen). Hierdurch ändern sich auch die Anregungswahrschein-

lichkeiten der verschiedenen Linien. Es gibt also die folgenden beiden Ursachen für die Änderung der Intensität einer Linie mit dem Druck:

1. Wenn der Druck n-mal so groß wird, wird die Anzahl der Zusammenstöße eines Elektrons mit Atomen auch n-mal so groß. Dies wird also geben: I proportional p.

2. Größerer Druck p bedeutet auch, wegen der Formel $El = \frac{1}{2} mv^2$, kleinere Geschwindigkeiten v der Elektronen, weil die freie Weglänge l abnimmt und das Elektron also auf dem Wege zwischen zwei Zusammenstößen weniger Energie vom Felde bekommt. Aber dies bedeutet, daß wir

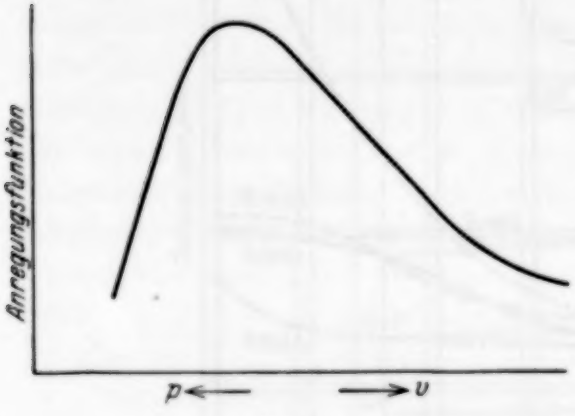


Fig. 5.

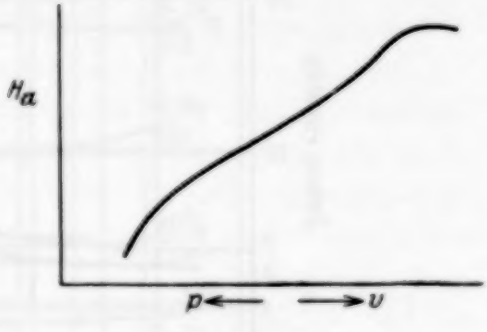


Fig. 6.

für die Linien eine andere Anregungswahrscheinlichkeit haben als bei größeren Geschwindigkeiten, weil wir zu einem anderen Punkte der Anregungsfunktion gelangt sind (vgl. z. B. Fig. 5, die eine mögliche Anregungsfunktion vorstellt). Wegen 2. muß also die Kurve, die I als Funktion von p gibt, von der Geraden abweichen, die von 1. gefordert wird. Die Größe der Abweichung ist durch den Verlauf der Anregungsfunktion bestimmt.

Umgekehrt kann man versuchen, aus dieser Betrachtung und aus dem experimentellen Verlauf der I-p-Kurven, die Anregungsfunktion z. B. für H_α zu konstruieren. Dazu haben wir I/p gegen $1/\sqrt{p}$ (= proportional der Elektronengeschwindigkeit v) aufgetragen. Die so entstandene Kurve wurde differenziert, weil wir es mit allen möglichen Geschwindigkeiten zu tun haben. Es kommt dann eine langgereckte Kurve, wie Fig. 6 zeigt. Dies könnte ein Teil der Anregungsfunktion sein.

d) Die Intensitätsverhältnisse der Linien als Funktion des Druckes. Das Intensitätsverhältnis zweier Linien kann nach dem oben Gesagten mit dem Druck variieren, weil die Anregungskurven der betreffenden Linien nicht parallel zu sein brauchen. Wie der Verlauf der Intensitätsverhältnisse sein muß, können wir erst dann sagen, wenn wir die

Anregungskurven und auch die Geschwindigkeiten der anregenden Elektronen kennen. Weil dies nicht der Fall ist, müssen wir uns mit der qualitativen Erklärung der gefundenen Kurven, wie Fig. 7 und 7a sie geben,

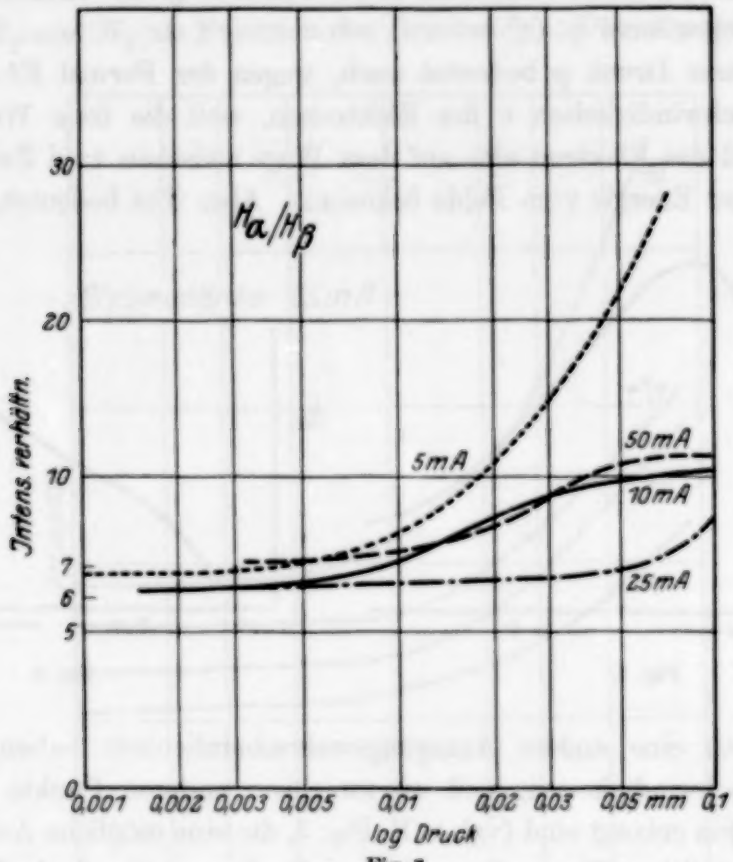


Fig. 7.

begnügen: Je höher der Druck, um so kleiner sind die Elektronengeschwindigkeiten, also um so schwächer werden die höheren Linien gegenüber den niedrigeren.

4. Anregungs- oder Ionisierungsleuchten?

Wir haben schon erwähnt, daß die Anzahl der Ionen im Gase nicht groß ist im Vergleich mit der Anzahl der angeregten Atome. Es handelt sich also um die Frage, welche Rolle Anregungs- und Ionisierungsleuchten spielen, eine Frage, die für He in dem Artikel von Ornstein, Burger und Kapuscinski behandelt worden ist. Auch für Wasserstoff ist eine Antwort auf diese Frage zu geben.

Nehmen wir an*, daß das Leuchten nur durch Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen zustande kommt, so muß jeder Zustand ebenso

* l. c. S. 43.

oft aus energiereicheren Zuständen entstehen, wie er durch Ausstrahlung nach energieärmeren Zuständen verlorengeht. Die Zahl der Übergänge des Atoms zwischen zwei gegebenen Zuständen findet man durch Teilung

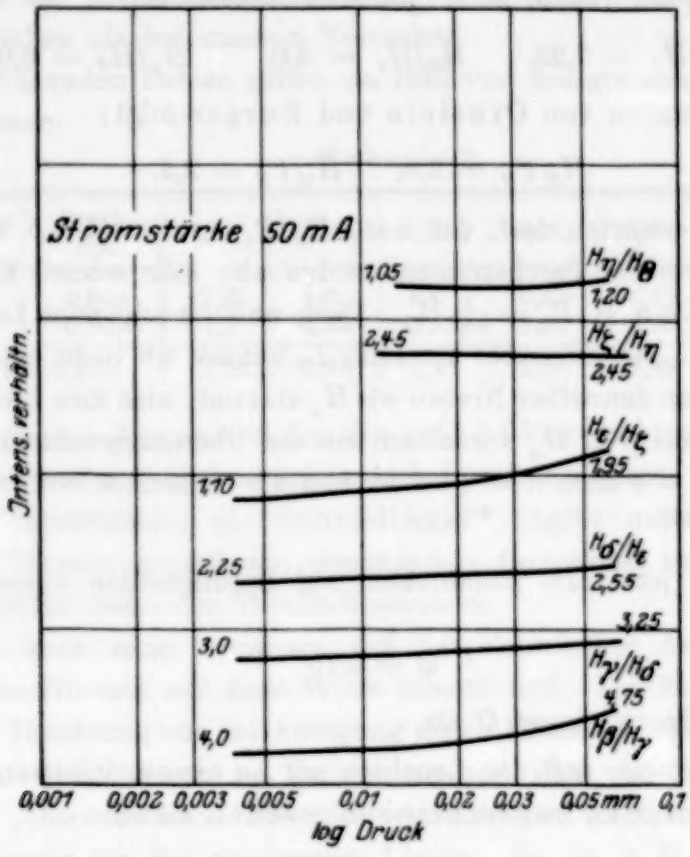


Fig. 7a.

der Intensität der betreffenden Spektrallinie durch das Energiequantum $h\nu$. Diese Sprungzahlen muß man für Sprünge nach bzw. von einem Zustand summieren. Der Quotient dieser Summen ist ein Maß für den Anteil des Ionisierungsleuchtens an der Gesamtausstrahlung.

Wir haben diesen Quotient für das Niveau $n = 3$ abgeleitet. Auf diesem Niveau landen die Linien der Paschenserie: P_α, P_β usw., deren Sprungzahlen wir mit P'_α, P'_β usw. bezeichnen. Von diesem Niveau aus gehen die Linien H_α und die zweite Linie der Lymanserie L_2 (Sprungzahlen H'_α bzw. L'_2). Also wird der Quotient:

$$Q = \frac{P'_\alpha + P'_\beta + P'_\gamma + \cdots}{H'_\alpha + L'_2}.$$

Q muß gleich 1 sein, wenn das Leuchten ganz und gar durch Ionisierung zustande kommt.

Unsere Intensitätsmessungen in der Balmerserie (s. unten), kombiniert mit den Messungen von Ornstein und Burger* über die Intensitätsverhältnisse H_β/P_α, H_γ/P_β usw., geben uns nun die erforderlichen Sprungzahlen. Denn wir finden unter gewissen Umständen:

$$H_\alpha/H_\beta = 7{,}25, \qquad H_\beta/H_\gamma = 4{,}0, \qquad H_\gamma/H_\delta = 3{,}0.$$

Aus den Messungen von Ornstein und Burger folgt:

$$H_\beta/P_\alpha = 2{,}6, \qquad H_\gamma/P_\beta = 2{,}5,$$

während man erwarten darf, daß auch H_δ/P_γ usw. etwa 2,5 sein wird*. Die Intensitäten der Paschenlinien werden also sehr schnell klein gegenüber H_α. So ist z. B. $P'_\gamma = \frac{1}{100} H'_\alpha$. Diese und die folgenden Linien lassen wir darum fort. Die Intensität der Linie L_2 kennen wir nicht experimentell. Weil sie aber von demselben Niveau wie H_α stammt, wird ihre Intensität sich zu der Intensität von H_α verhalten wie die Übergangswahrscheinlichkeit vom Niveau $n = 3$ nach $n = 1$ zu der von $n = 3$ nach $n = 2$. Wir finden $L_2 = 1{,}26\, H_\alpha$**.

Wenn wir jetzt alle Intensitäten auf Sprungzahlen umrechnen, bekommen wir:

$$Q = 0{,}15.$$

Bei höherem Druck nimmt Q ab.

Wir sehen also, daß das Leuchten nur zu einem kleinen Teil der Wiedervereinigung zugeschrieben werden kann.

5. Die gefundenen Intensitätsverhältnisse.

Wie aus unseren Versuchen hervorgeht, kann von einem bestimmten Intensitätsverhältnis nur die Rede sein, wenn man die äußeren Bedingungen kennt. Darum ist es auch schwierig, unsere Resultate mit denen anderer Autoren zu vergleichen. Die ausführlichsten Messungen, die bis jetzt im Balmerspektrum gemacht worden sind, sind die Messungen von Bongers***. Weil er aber bei viel höheren Drucken und Stromstärken gearbeitet hat als wir, ist es nicht möglich, seine Intensitätsverhältnisse mit den von uns gefundenen zu vergleichen. Qualitativ kann man wohl sagen, daß Bongers im Mittel einen größeren Abfall in der Serie findet, als es bei unseren Messungen der Fall ist. Wahrscheinlich ist die Ursache hiervon in den großen

---

* ZS. f. Phys. **62**, 636, 1930.
** Y. Sugiura, Journ. de phys. März 1927.
*** I. A. Bongers, Dissertation Utrecht.

Drucken zu suchen, mit denen er gearbeitet hat. Dies stimmt auch mit der Tatsache überein, daß bei uns die Intensitätsverhältnisse mit wachsendem Druck zunehmen.

Auch die Selbstabsorption wird bei Bongers eine größere Rolle gespielt haben als bei unseren Versuchen.

Die folgenden Zahlen geben ein Bild von den gemessenen Intensitätsverhältnissen:

Tabelle 2.

Stromstärke mA	Druck mm	H_α/H_β	H_β/H_γ	H_γ/H_δ	H_δ/H_ε	H_ε/H_ζ	H_ζ/H_η	H_η/H_ϑ
50	0,004	7,25	4,0	3,0	2,25	1,10	(2,45)	(1,05)
50	0,06	10,5	4,75	3,25	2,55	1,95	2,45	1,20
Schrödinger		2,18	1,89	1,71	1,58	1,49	1,42	1,37

Aus diesen Werten und den *I-p*- und *I-i*-Kurven kann man die Intensitäten bei anderen Stromstärken und Drucken ablesen.

Die Intensitäten, die Schrödinger* angibt unter der Annahme, daß die Niveaus gemäß den statistischen Gewichten besetzt seien, sind in der dritten Zeile der Tabelle 2 gegeben.

Man kann nicht erwarten, daß bei elektrischer Anregung die verschiedenen Niveaus auf diese Weise besetzt sind. Die Frage ist also: Wie sieht die Besetzung aus bei Anregung durch Elektronenstoß? Aus unseren Intensitätsverhältnissen in Verbindung mit den von Schrödinger gegebenen „theoretischen" Intensitätsverhältnissen folgt sogleich die Größe der Anregung für die gemessenen Linien. So ist z. B. diese Anregung (bei 50 mA und 0,004 mm)

$$\text{für } H_\alpha \ \frac{7{,}25}{2{,}18} = 3{,}33, \quad \text{für } H_\beta: \ \frac{4{,}0}{1{,}89} = 2{,}12, \quad \text{für } H_\gamma: \ \frac{3{,}0}{1{,}71} = 1{,}76 \text{ usw.}$$

Das Problem der Anregung durch Elektronenstoß für Wasserstoff ist von Elsasser** quantenmechanisch behandelt worden. Er berechnet die Anregungswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Teilniveaus vom Grundzustand aus. Hätte sich in unserem Entladungsrohr nur atomarer Wasserstoff befunden und würden wir die Geschwindigkeiten der Elektronen genau kennen, so wäre eine Prüfung der Resultate Elsassers möglich. Nun können wir in unserem raumladungsbeschwerten Rohr die Elektronengeschwindigkeiten nur roh schätzen, es sind also in unserem

* E. Schrödinger, Abhandl. zur Wellenmechanik S. 124.

** W. Elsasser, ZS. f. Phys. **45**, 522, 1927 (vgl. auch J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **32**, 361, 1928.

Falle die Elsasserschen Anregungswahrscheinlichkeiten schwierig zu prüfen. Es liegt aber in unserer Absicht, mit einem raumladungsfreien Rohr und definierten Elektronengeschwindigkeiten diese Experimente fortzusetzen. Auf solche Weise wird es auch prinzipiell zu entscheiden sein, inwieweit eine Änderung der Anregungsbedingungen auf eine Änderung der Elektronengeschwindigkeiten zurückzuführen ist.

Interessant ist die Bemerkung Elsassers, daß schnelle Elektronen sich wie Licht verhalten. Dies würde bedeuten, daß der Quotient der Anregungswahrscheinlichkeiten z. B. für H_α und H_β für sehr schnelle Elektronen dem Absorptionsverhältnis gleich sein müßte. Das Absorptionsverhältnis ist von Schrödinger* zu 5,39 berechnet worden und J. L. Snoek und L. S. Ornstein** haben dies experimentell bestätigt. Für sehr schnelle Elektronen würde man also nach Elsasser erwarten, daß das Intensitätsverhältnis H_α/H_β gleich $2{,}18 \cdot 5{,}37 = 11{,}7$ ist. Die von uns gefundenen Intensitätsverhältnisse bei viel kleineren Geschwindigkeiten machen es plausibel, daß bei sehr großen Geschwindigkeiten dieser Wert herauskommt.

6. Wir haben die von uns gefundenen Intensitätsverhältnisse benutzt, um zu prüfen, ob vielleicht die Elektronenanregung sich durch eine „effektive Temperatur" beschreiben läßt, wie sie von Agathe Carst und Ladenburg*** eingeführt worden ist. Wenn dies der Fall ist, muß

$$n_k/n_{k'} = e^{\frac{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k}{kT}}$$

sein, worin

$$n_k = \frac{N_k}{g_k} = \frac{\text{Anzahl Atome im } k^{\text{ten}} \text{ Zustand}}{\text{Statistisches Gewicht}},$$

ε_k = Energie des k-ten Zustandes.

Bei Schrödingers „theoretischen" Intensitäten ist $n_k/n_{k'} = 1$. Hiermit rechnend, findet er $H_\alpha/H_\beta = 2{,}18$, wie schon erwähnt ist. Wir finden unter gewissen Umständen 7,25, d. h. also: der Faktor $e^{\frac{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k}{kT}}$ ist $= \frac{7{,}25}{2{,}18}$, also $= 3{,}3$. Dies gibt: $T = \frac{\varepsilon_4 - \varepsilon_3}{k} \cdot \frac{1}{e_{\lg 3{,}3}} = 5500^0\,K.$

Auf solche Weise haben wir T aus den Intensitäten der Balmerlinien bei 50 mA und 0,004 mm und bei 50 mA und 0,06 mm bestimmt (Tabelle 3).

---

* l. c. S. 126.

** l. c. ZS. f. Phys. **50**, 600, 1928.

*** Agathe Carst und R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 180, 1928.

Tabelle 3.

	Linien	T	T (p-Niveaus)		Linien	T	T (p-Niveaus)
50 mA 0,004 mm	H_α/H_β	5500° K	4600° K	50 mA 0,06 mm	H_α/H_β	4800° K	4200° K
	H_β/H_γ	4700	4200		H_β/H_γ	3800	3500
	H_γ/H_δ	3250	3200		H_γ/H_δ	3000	2800
	H_δ/H_ε	2850	2650		H_δ/H_ε	2200	2150
	H_ε/H_ζ	negat.	negat.		H_ε/H_ζ	2800	2700

Man könnte hieraus schließen, daß keine „effektive Temperatur" bestehe. Dies braucht aber nicht wahr zu sein. Denn die von Schrödinger berechnete Relativintensität einer Linie ist nichts anderes als die Summe der Komponenten, aus welchen eine Wasserstofflinie in Feinstruktur besteht, d. h. die Summe der Komponenten, die vom s-, p-, d- usw. Niveau stammen. Nun gibt es einen Grund, anzunehmen, daß überwiegend die p-Niveaus durch Elektronenstoß angeregt werden*. Wir haben das Schrödingersche „theoretische" Intensitätsverhältnis darum auch für den Fall berechnet, daß nur die p-Niveaus besetzt sind und versucht, daraus eine effektive Temperatur zu gewinnen. Tabelle 3 gibt diese Temperaturen. Wie man sieht, zeigt sich auch dann, daß eine effektive Temperatur nicht besteht.

Herrn J. Oldeman möchten wir an dieser Stelle danken für seine Hilfe bei den Messungen.

* L. S. Ornstein, H. C. Burger und W. Kapuscinski, l. c.

Die Moseleydiagramme der Ionisierungsspannungen der leichten Atome und Ionen.

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Mai 1930.)

Es werden Regelmäßigkeiten diskutiert, die beim Aufzeichnen der Moseleydiagramme der Ionisierungsspannungen isoelektronischer Reihen in den drei ersten Perioden des periodischen Systems zutage treten. Die Regelmäßigkeiten werden auf das Verhalten der Abschirmungszahlen s zurückgeführt, und dazu benutzt, durch Extrapolation die Ionisierungsspannungen der Reihe He, Li^+, Be^{++} usw. aus dem als bekannt vorausgesetzten Wert für He zu berechnen.

Die Anwendbarkeit des Moseleyschen Gesetzes auch auf optische Terme, die zu einer Reihenfolge von isoelektronischen Gebilden, wie z. B. Li, Be^+, B^{++}, C^{+++}, ... usw. gehören, wurde erstmals von Millikan und Bowen* erkannt, die diese Tatsache zur Vorhersage von (im äußersten Ultraviolett gelegenen) Linien hochionisierter Atome benutzten. Die Geltung des Moseleyschen Gesetzes für optische Terme schließt natürlich ein, daß auch die Ionisierungsspannungen V isoelektronischer Reihen diesem Gesetz folgen, d. h. daß für isoelektronische Reihen die Wurzel aus der Ionisierungsspannung eine lineare Funktion der Ordnungszahl Z ist.

Zeichnet man nun die Moseleydiagramme, d. h. die $\sqrt{V} - Z$-Beziehungen, aller isoelektronischer Reihen auf, die von den leichteren Atomen ausgehen (Zweierperiode und zwei Achterperioden), so findet man erstens, daß die erhaltenen Linien tatsächlich mit ziemlicher Annäherung gerade werden, weiterhin aber darüber hinaus, daß diese Moseley„geraden" innerhalb jeder Periode des periodischen Systems merklich parallel verlaufen. Die dabei auftretenden Regelmäßigkeiten sollen im folgenden näher besprochen werden.

Wir stellen zunächst alle bekannten Ionisierungsspannungen der Elemente H bis K ($Z = 1$ bis 19) in Tabelle 1 zusammen.

Die Zahlenwerte der in Volt angegebenen Ionisierungsspannungen sind mit Ausnahme der beiden in eckigen Klammern stehenden dem Artikel „Ergebnisse und Anwendungen der Spektroskopie" von G. Joos im Handbuch der Experimentalphysik entnommen. Die beiden in eckigen Klammern stehenden Werte von Li^+ und P^{++++} stammen aus den International

---

* I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **24**, 209, 223, 1924 und zahlreiche weitere Arbeiten in den Phys. Rev. 1924 bis 1926.

Tabelle 1.

Atom	Ablösungsspannung					
	1. Elektron	2. Elektron	3. Elektron	4. Elektron	5. Elektron	6. Elektron
1 H	13,54 (1 *s*)					
2 He	24,5 (1 *s*)	54,18				
3 Li	5,368 (2 *s*)	[74,9]				
4 Be	9,4 (2 *s*)	18,13				
5 B	8,33 (2 *p*)	23,98	37,75			
6 C	11,26 (2 *p*)	24,28	46,34	64,17		
7 N	14,48 (2 *s*!)	29,45	47,17			
8 O	13,56 (2 *p*)	31,62	55,0	76,9		
9 F	17,4 (2 *p*)	34,5				
10 Ne	21,47 (2 *s*!)	40,9				
11 Na	5,12 (3 *s*)	47				
12 Mg	7,613 (3 *s*)	14,97				
13 Al	5,957 (3 *p*)	18,75	28,32			
14 Si	7,9 (3 *p*)	16,25	33,34	44,95		
15 P			30,02	48	[64,7]	
16 S	10,31 (3 *p*)	23,3 (3 *s*!)		47,08	69	87,66
17 Cl		18,32				
18 A	15,68 (3 *s*!)	≈ 27				
19 K	4,32 (4 *s*)	31,7				

Critical Tables, Bd. V, S. 392 ff. und sind aus den dort angegebenen Termwerten in Volt umgerechnet.

Neben den ersten Ionisierungsspannungen jedes Elementes ist noch in Klammern die Art des Elektrons angegeben, das bei der Ionisierung entfernt wird. Es ist dies plausiblerweise bei H und He ein 1 *s*-Elektron, bei Li und Be ein 2 *s*-Elektron, nun aber nicht bei allen sechs weiteren Elementen der ersten Achterperiode ein 2 *p*-Elektron, sondern beim dritten (N) und sechsten (Ne) der sechs ein 2 *s*-Elektron. Genau das Entsprechende wiederholt sich in der zweiten Achterperiode. Na und Mg verlieren ein 3 *s*-Elektron, die sechs weiteren Elemente ein 3 *p*-Elektron, außer dem dritten (P) und dem sechsten (A), die ein 3 *s*-Elektron verlieren. Für P ist dies zwar nicht durch Messungen belegt, jedoch wohl nicht zweifelhaft.

Bei den höheren Ionisierungsspannungen sind die Elektronen, die entfernt werden, nicht angegeben, weil innerhalb der angeführten Elemente ausnahmslos die Ionen dasselbe Elektron verlieren, wie das zugehörige isoelektronische neutrale Atom*. Die isoelektronischen Reihen verlaufen in unserer Tabelle schief nach rechts unten (z. B. Li, Be^{+}, B^{++}, C^{+++}).

* In den Achtzehnerperioden gilt dies nicht mehr.

Es verlieren also He^+ und Li^+ 1 *s*-Elektronen, Be^+ und B^+, ebenso B^{++} und C^{++} usw. 2 *s*-Elektronen und so fort. Charakteristischerweise verlieren O^+ und Na^+, ganz entsprechend wie N und Ne, nicht 2 *p*-, sondern 2 *s*-Elektronen. Ebenso S^+ und K^+. Von S^+ ist auch mit Sicherheit auf das nicht gemessene P zurückzuschließen.

In Fig. 1 sind nun alle Ionisierungsspannungen der Tabelle 1 in ein Moseleydiagramm eingetragen. Abszisse ist *Z*, Ordinate $\sqrt{V}$. Die isoelektronischen Reihen sind durch die schiefen Geraden kenntlich gemacht. Die längste Reihe umfaßt sechs bekannte Glieder (Na, Mg^+, Al^{++}, Si^{+++}, P^{++++}, S^{+++++}). Die meisten wenigstens zwei, so daß die Richtung der Moseleygeraden festgelegt ist. Nur von drei Geraden ist nur ein Punkt

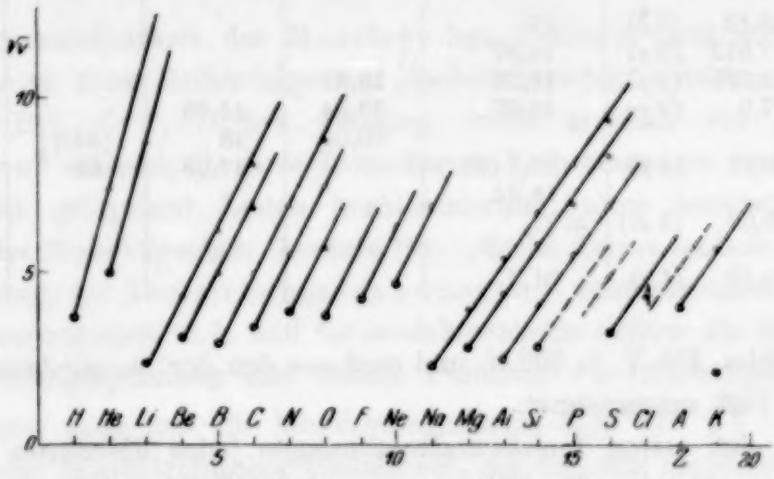


Fig. 1. Die Moseleydiagramme isoelektronischer Reihen.

bekannt (Si — P^+ . . .), (P — S^+ . . .) und (Cl — A^+ . . .). Diese sind nur gestrichelt eingetragen.

Die Moseley„geraden" sind nun nicht als Verbindungslinien der experimentellen Punkte gezeichnet, sondern als strenge Gerade, und weiterhin auch innerhalb jeder Periode des periodischen Systems streng parallel mit einer mittleren Neigung, die so gewählt ist, daß alle Punkte gleichmäßig berücksichtigt werden.

Die Neigung mußte dazu gewählt werden:

Für die Zweierperiode . . . . . 3,68 $\sqrt{\text{Volt}}$*,
für die erste Achterperiode . . . . 2,02 $\sqrt{\text{Volt}}$,
für die zweite Achterperiode . . . . 1,49 $\sqrt{\text{Volt}}$.

* Hier wurde die Neigung vollständig der theoretisch streng erfaßbaren Neigung der wasserstoffähnlichen Systeme H, He^+, Li^{++} . . . angepaßt.

Die Fig. 1 zeigt nun die frappante Regelmäßigkeit, mit der sich sämtliche Ionisierungsspannungen für jede Periode auf einer Schar paralleler Geraden anordnen. Der einzige Punkt, der wirklich herausfällt, ist der für Cl^+. Dieser Wert ist von Hopfield* berechnet und wird von ihm selbst als „provisionally" bezeichnet. Die Beweiskraft der Darstellung Fig. 1 scheint mir so groß, daß ihretwegen der Wert 18,32 Volt für Cl^+ sicher als wesentlich zu niedrig angesehen werden muß. Auf die Gerade würde ein Punkt passen, der einer Ionisierungsspannung von 22,2 Volt für Cl^+ entspricht, falls man den Wert 10,31 für S als richtig annimmt. Warum der Fehler eher an der Ionisierungsspannung von Cl^+ als an der von S zu suchen ist, soll nachher gezeigt werden.

Die Wurzeln aus den Ionisierungsspannungen in Fig. 1 liegen nun nicht exakt auf den Moseleygeraden, sondern zeigen sowohl systematische als unregelmäßige Abweichungen, die jedoch nicht so groß sind, daß sie die Regelmäßigkeit der Moseleygeraden verwischen könnten. Die systematischen Abweichungen bestehen darin, daß die Moseleydiagramme in Wirklichkeit nicht streng gerade sind, sondern teilweise eine deutliche Konkavität nach unten zeigen. Sowohl diese Konkavität als auch die unregelmäßigen Abweichungen sind in der zweiten Achterperiode wesentlich stärker ausgeprägt als in der ersten. In der Zweierperiode ist innerhalb der Genauigkeit, die dem Wert 74,9 Volt für Li^+ zugebilligt werden kann, überhaupt keine Abweichung vorhanden.

Die Fortsetzung der Moseleydiagramme zu schwereren Elementen hat deswegen keinen Zweck, da ja bekanntlich von Ca ab die Unregelmäßigkeiten im Aufbau der Atome einsetzen, die sich z. B. darin äußern, daß beim Sc kein 4 *p*-, sondern ein 3 *d*-Elektron entfernt wird, beim Sc^{++} kein 4 *s*- (wie es der K-Ähnlichkeit entspräche), sondern ein 3 *d*-Elektron. Tatsächlich zeigen sich von diesen Elementen aufwärts Unregelmäßigkeiten ganz anderer Art und Größenordnung im Moseleydiagramm.

Ehe wir auf die Bedeutung der Moseleygeraden bei den leichten Elementen eingehen, seien noch einige weitere Regelmäßigkeiten erwähnt, die in Fig. 1 auffallen.

Da ist zunächst der vollkommen analoge Gang der Ionisierungsspannungen der neutralen Atome in der ersten und zweiten Achterperiode. Das 2 *s*-Elektron beim Be (Mg) ist wesentlich schwerer loszulösen als das beim Li (Na). Das 2 *p*-Elektron des B (Al) dagegen wieder leichter. Dann erfolgt ein Anstieg zum 2 *p*-Elektron des C (Si) und ein weiterer zum

* J. J. Hopfield, Phys. Rev. **26**, 282, 1925.

2 *s* (!) -Elektron des N (P). Das 2 *p*-Elektron des O (S) ist wieder leichter loszulösen, und dann erfolgt ein ganz ähnlicher Anstieg zum 2 *p*-Elektron des F (Cl) und weiter zum 2 *s* (!) -Elektron von Ne (A). Die Punkte für P und Cl sind zwar nicht bekannt, fügen sich aber offenbar der Analogie mit N und F ein, was sich auch im Verhalten der ähnlichen Systeme S^+ und A^+ zeigt.

Wäre das Gesetz der parallelen Moseleygeraden streng, so müßte sich derselbe Gang der Ionisierungsspannungen bei den einfach ionisierten, den zweifach ionisierten Atomen usw. wiederfinden. Die Fig. 1 zeigt, daß tatsächlich dieser Gang (der gegen kleine Unterschiede in der Neigung der Moseleygeraden sehr empfindlich ist) schon bei der ersten Ionisierungsstufe etwas verwischt ist. Immerhin ist die Reihenfolge der Ionisierungsspannungen noch ziemlich erhalten.

Tabelle 2 bringt in der ersten Kolonne die Elemente (und Ionen) der ersten Achterperiode in der Reihenfolge ihrer Ionisierungsspannungen. Die zweite, dritte und vierte Kolonne enthält die analogen Atome der zweiten Achterperiode und die isoelektronischen ersten Ionisierungsstufen der ersten und zweiten Kolonne ohne Rücksicht auf ihre Ionisierungsspannungen, nur in der zur Kolonne 1 analogen Anordnung.

Tabelle 2.

Li . . .	5,37	Na . . .	5,12	Be^+ . .	18,13	Mg^+ . .	14,97
B . . .	8,33	Al . . .	5,957	C^+ . . .	24,28]	Si^+ . .	16,25
Be . . .	9,4	Mg . .	7,631	B^+ . . .	23,98]	Al^+ . .	18,75
C . . .	11,26	Si . . .	7,9	N^+ . . .	29,54	P^+ . . .	—
O . . .	13,56	S . . .	10,31	F^+ . . .	34,5]	Cl^+ . .	—
N . . .	14,48	P . . .	—	O^+ . . .	31,62]	S^+ . . .	23,3
F . . .	17,4	Cl . . .	—	Ne^+ . .	40,9]	A^+ . . .	27
Be^+ . .	18,31	Mg^+ . .	14,97	B^{++} . .	37,75]	Al^{++} . .	28,32
Ne . . .	21,47	A . . .	15,68	Na^+ . .	47	K^+ . .	31,7

Tabelle 2 zeigt, daß dann auch in den Kolonnen 2, 3 und 4, mit Ausnahme der drei durch eckige Klammern gekennzeichneten Fälle, die Ionisierungsspannungen monoton steigen. D. h. die Atome der zweiten Achterperiode haben, nach ihrer Ionisierungsspannung geordnet, genau dieselbe Reihenfolge wie die entsprechenden Atome der ersten Achterperiode, und diese Reihenfolge ist annähernd auch noch bei den ersten Ionisierungsstufen erhalten. Die Betrachtung der Analogie zwischen erster und zweiter Achterperiode begründet auch die Annahme, daß die Ionisierungsspannung 18,32 Volt für Cl^+ (in Tabelle 2 weggelassen), die sich dieser Analogie sehr schlecht einfügt, eher falsch ist als die Ionisierungsspannung 10,31 Volt für S.

Wir fragen nun nach der physikalischen Bedeutung der in Fig. 1 ausgedrückten Tatsache, daß die $\sqrt{V}$ isoelektronischer Reihen innerhalb einer Periode näherungsweise auf parallelen Geradenscharen liegen. Diese Tatsache drückt sich in der Formel aus:

$$\sqrt{V} = C_1 Z - C_2 \tag{1}$$

mit gleichem C_1 innerhalb einer Periode.

Oder wenn wir statt der Voltspannung V den Termwert ν/R (R Rydbergkonstante) nehmen, den wir aus V durch Multiplikation mit

$$\frac{e}{300\,R\,h\,c} = 0{,}0739$$

erhalten:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \sqrt{0{,}0739}\,(C_1 Z - C_2) = C_1' Z - C_2'. \tag{1'}$$

Andererseits können wir jeden Termwert durch eine Abschirmungszahl s charakterisieren, die definiert ist durch die Gleichung:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{1}{n}\,(Z - s), \tag{2}$$

wo n die Hauptquantenzahl des Terms ist, also für die Ionisierungsspannungen der Zweierperiode $n = 1$, für die erste Achterperiode $n = 2$, für die zweite Achterperiode $n = 3$ usw.

Gleichsetzung von (1') und (2) ergibt

$$s = n\,C_2' + (1 - n\,C_1')\,Z. \tag{3}$$

Das Vorhandensein von Moseleygeraden bedeutet also eine lineare Abhängigkeit oder (als Spezialfall) Unabhängigkeit der Abschirmungszahl s von der Kernladung in isoelektronischen Reihen.

Die Parallelität der Moseleygeraden (gleiches C_1') innerhalb einer Periode bedeutet gleiches ds/dZ, d. h. gleichen Änderungsgrad der Abschirmung mit der Kernladung in isoelektronischen Reihen derselben Periode.

Sollte s von Z unabhängig sein, so müßte nach (3)

$$C_1' = 1/n \tag{3'}$$

sein. Tatsächlich haben wir aber in Fig. 1, um eine möglichst gute Anpassung an das empirische Material zu erhalten, verwendet:

in der Zweierperiode . . . . $C_1' = \sqrt{0{,}0739} \cdot 3{,}68 = 1{,}00$ statt 1,

in der ersten Achterperiode . $C_1' = \sqrt{0{,}0739} \cdot 2{,}02 = 0{,}55$ statt $\frac{1}{2}$,

in der zweiten Achterperiode $C_1' = \sqrt{0{,}0739} \cdot 1{,}49 = 0{,}405$ statt $\frac{1}{3}$.

Wir haben also Unabhängigkeit des s von Z in der Zweierperiode, eine leichte Abhängigkeit in der ersten Achterperiode, eine stärkere Abhängigkeit in der zweiten Achterperiode.

Da in den Achterperioden $C_1' > 1/n$ ist, ist in (3) $(1 - nC_1')$ negativ, d. h. die Abschirmungszahl s nimmt mit steigender Kernladung ab. Dies ist schon früher von verschiedener Seite als ganz allgemein gültig für optische Terme isoelektronischer Reihen festgestellt worden, im Gegensatz zu den Röntgentermen, wo s mit steigendem Z zunimmt.

Die leichte Krümmung der Moseleydiagramme würde bedeuten, daß die Abnahme des s mit Z nicht streng linear ist.

Aus Gleichung (2) läßt sich leicht s für jedes V berechnen als:

$$s = Z - n\sqrt{\frac{\nu}{R}} = Z - n\sqrt{0{,}0739\,V}. \tag{4}$$

Die so aus den V-Werten der Tabelle 1 berechneten s-Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

1 H	0,00					
2 He	0,65	0,00				
3 Li	1,74	0,65				
4 Be	2,34	1,69				
5 B	3,43	2,34	1,66			
6 C	4,17	3,32	2,30	1,61		
7 N	4,93	4,04	3,26			
8 O	6,00	4,94	3,96	2,23		
9 F	6,73	5,81				
10 Ne	7,48	6,58				
11 Na	9,16	7,27				
12 Mg	9,75	8,84				
13 Al	11,01	9,47	8,65			
14 Si	11,71	10,71	9,29	8,53		
15 P			10,53	9,35	8,43	
16 S	13,38	12,07		10,40	9,22	8,36
17 Cl		(13,51)				
18 A	14,77	13,77				
19 K	16,74	14,40				

Man erkennt in dieser Tabelle die Unabhängigkeit (z. B. He 0,65; Li^+ 0,65) oder schwache Abnahme (z. B. Li 1,74; Be^+ 1,69; B^{++} 1,66; C^{+++} 1,61) des s mit steigendem Z in isoelektronischen Reihen.

Man erkennt auch die Abweichungen von der Linearität dieser Abnahme, besonders in der zweiten Achterperiode. So sind die Differenzen aufeinanderfolgender s-Werte in der Reihe Na, Mg^+ ... nicht konstant, sondern monoton abnehmend: 0,32; 0,19; 0,12; 0,10; 0,07. Unregelmäßige Abweichungen, wie z. B. die Zunahme (einziger Fall!) des s von Si^{++} 9,29 auf P^{+++} 9,35 fallen ebenfalls in dem gegen Abweichungen empfindlicheren s mehr auf als in V.

Endlich zeigt Tabelle 8 noch einige Regelmäßigkeiten auf, die sich auf die s-Werte neutraler Atome beziehen. So sind z. B. die Differenzen der s Werte von den zwei ersten Atomen jeder Periode von ähnlicher Größe:

$$\Delta s\,(\mathrm{H, He}) = 0{,}65,$$
$$\Delta s\,(\mathrm{Li, Be}) = 0{,}60,$$
$$\Delta s\,(\mathrm{Na, Mg}) = 0{,}59.$$

Man kann diese Reihe übrigens durch das ganze periodische System fortsetzen:

$$\Delta s\,(\mathrm{K,\ Ca}) = 0{,}58,$$
$$\Delta s\,(\mathrm{Rb, Sr}) = 0{,}53,$$
$$\Delta s\,(\mathrm{Cs, Ba}) = 0{,}49.$$

Die Δs-Werte, die also die Differenz der Abschirmungszahlen des ersten und zweiten s-Elektrons bedeuten, nehmen durch das periodische System langsam ab.

Eine andere Regelmäßigkeit tritt zwischen den s-Werten von Be, N, Ne, und entsprechend Mg, P, A auf. Diese entsprechen immer der Loslösung eines s-Elektrons, aber bei Vorhandensein verschieden vieler äußerer p-Elektronen. Bei Be und Mg sind null, bei N und P drei, bei Ne und A sechs äußere p-Elektronen da. Je drei p-Elektronen scheinen einen nahezu konstanten Zuwachs der Abschirmungszahl für das s-Elektron zu bringen, denn es ist:

$$\Delta s\,(\mathrm{Be, N}) = 2{,}59,$$
$$\Delta s\,(\mathrm{N, Ne}) = 2{,}55,$$
$$\Delta s\,(\mathrm{Mg, P}) + \Delta s\,(\mathrm{P, A}) = 2 \cdot 2{,}51.$$

Die exakte atommechanische Deutung dieser Regelmäßigkeiten dürfte wohl, jedenfalls in den Achterperioden, praktisch nicht durchführbar sein.

In der Zweierperiode dagegen hat man entweder wasserstoffähnliche Gebilde (H, He^+, Li^{++} ...), die schon durch die Bohrsche Theorie vollständig beherrscht werden, oder heliumähnliche (He, Li^+, Be^{++} ...), für die der Nachweis der (wenigstens sehr angenäherten) Geradlinigkeit des Moseleydiagramms demnächst erbracht werden soll.

Ganz ohne theoretische Überlegungen läßt sich aber schon aus dem Aussehen der Fig. 1 der Schluß wagen, daß die Abweichungen von dem Gesetz der parallelen Geradenscharen, die in der zweiten Achterperiode beträchtlich, in der ersten Achterperiode schon viel geringer sind, in der Zweierperiode sicher sehr klein sein werden.

Es sollen deswegen zum Schluß noch unter der Annahme strenger Geradlinigkeit des Moseleydiagramms für die Reihe He, Li^+ ... und strenger Parallelität mit dem der Reihe H, He^+ ..., d. h. strenger Unabhängigkeit des s (He, Li^+, ...) von Z, die Werte der Ionisierungsspannungen heliumähnlicher Ionen bis zum C^{++++} extrapoliert werden.

Aus $V = 24{,}5$ Volt für He erhält man $s = 0{,}654$. Dies liefert unter der Annahme konstanten s für die Ionisierungsspannungen der Reihe He, Li^+, Be^{++} ...:

$$V_z = 13{,}53\,(Z - 0{,}654)^2 \text{ Volt}. \tag{5}$$

Tabelle 4 gibt die Werte, die aus Gleichung (5) berechnet sind:

Tabelle 4.

2 He	24,5
3 Li^+	74,6
4 Be^{++}	151,5
5 B^{+++}	255,5
6 C^{++++} . . .	386,5

In einer demnächst erscheinenden Arbeit soll gezeigt werden, wie aus diesen Werten sich näherungsweise die Röntgen-K-Niveaus der leichten Elemente Li bis C bestimmen lassen.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, 10. Mai 1930.

Nachtrag bei der Korrektur.

Während vorliegende Arbeit im Druck war, wurde ich erst auf eine Notiz von Hylleraas in den Naturwissenschaften* aufmerksam, wo er das Resultat der wellenmechanischen Berechnung der Ionisierungsspannungen der heliumähnlichen Ionen Li^+, Be^{++} usw. bereits angibt.

Er gibt dafür die Formel:

$$V = \mathrm{Rh}\left(Z^2 - \frac{5}{4}Z + 0{,}31455 - 0{,}0147\,\frac{1}{Z}\right), \tag{6}$$

wobei die Glieder mit Z^2 und $\frac{5}{4}Z$ exakt sind — schon die erste Näherung führt auf Rh $(Z^2 - \frac{5}{4}Z + \frac{25}{128})$ —, während die beiden folgenden Glieder in ihren numerischen Werten das Resultat höhergetriebener Näherungen sind.

* E. Hylleraas, Naturwiss. **17**, 982, 1929.

Ferner sind dort neue, noch nicht veröffentlichte Messungen von Edlén angegeben, nach denen die Ionisierungsspannungen von Li^+ und Be^{++} 75,282 bzw. 153,10 Volt sind, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit Formel (6).

Es lohnt sich nun ein Vergleich der durch Extrapolation des Gesetzes der parallelen Moseleygeraden gewonnenen Gleichung (5) mit der nahezu exakten Gleichung (6) von Hylleraas. Die Ionisierungsspannungen sind:

	nach Gleichung (5)	nach Gleichung (6)
He	24,5	24,4
Li^+	74,6	75,3
Be^{++}	151,5	153,1
B^{+++}	255,5	258,0
C^{++++}	386,5	390,1

Die Abweichung der wirklichen Werte der Gleichung (6) von den in (5) extrapolierten beträgt also nur etwa 1%. Dies bedeutet, daß zwar keine vollständige Konstanz der Abschirmungszahl s in der Reihe He, Li^+ ... besteht, aber offenbar eine nur sehr geringe Veränderlichkeit.

Man kann aus Formel (6) und (4) direkt die s-Werte ausrechnen und erhält:

	s
He	0,655
Li^+	0,642
Be^{++}	0,637
B^{+++}	0,634
C^{++++}	0,632

Endlich findet man leicht aus Gleichung (6), daß

$$\lim_{Z=\infty} s = \tfrac{5}{8} = 0{,}625. \tag{7}$$

sein muß. In der ganzen, beliebig weit verfolgten Reihe der heliumähnlichen Ionen geht also s langsam abfallend (wie auch in den übrigen isoelektronischen Reihen) von 0,655 asymptotisch gegen 0,625. Damit ist wenigstens für diese eine Reihe die näherungsweise Geltung des Gesetzes der parallelen Moseleygeraden direkt gezeigt.

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M.)

Biegungs- und Transversalschwingungen piezoelektrisch angeregter Quarzplatten.

Von **Heinz Doerffler** in Frankfurt a. M.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Mai 1930.)

Es wird an stehenden Wellen bei piezoelektrisch angeregten Quarzplatten der Übergang von Biegungsschwingungen zu Transversalschwingungen nachgewiesen und eine Theorie mitgeteilt, welche insbesondere das Verhalten der Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieser Wellen erklärt.

Einleitung.

Im allseitig unendlich ausgedehnten festen Medium sind die wichtigsten Ausbreitungsformen von fortschreitenden Wellen die Kompressions- oder Longitudinalwellen und die Schub- oder Transversalwellen. Fig. 1a und b zeigen schematisch die Verschiebungen, welche die Teilchen bei diesen beiden Schwingungsformen erfahren*. Die Verschiebungen erfolgen bei den Longitudinalwellen nur in der Fortpflanzungsrichtung, bei den Transversalwellen nur senkrecht zu ihr.

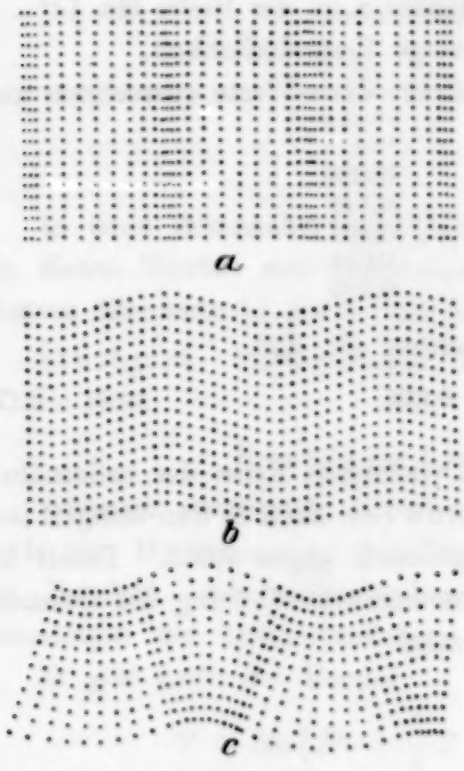


Fig. 1.

Wird eine Ausdehnungsrichtung auf ein endliches Maß verkürzt, so erhält man Platten von einer bestimmten Dicke, die in Länge und Breite zunächst noch unbegrenzt sind. Im folgenden soll stets die Längsrichtung als Fortpflanzungsrichtung von Wellen gewählt werden. Dann erhält man bei Platten an Stelle von Transversalwellen Biegungswellen. Bei diesen Wellen erfahren die Teilchen Verschiebungen, wie sie Fig. 1c zeigt. Nur die Teilchen der Mittelebene der Platte führen reine transversale Bewegungen aus, während die Teilchen außerhalb dieser Ebene auch

* Vgl. R. Berger, Die Schalltechnik. Samml. Vieweg, Heft 83, S. 15, 1926.

longitudinale Verschiebungen erfahren. Reine Biegungsschwingungen erhält man, wenn die Wellenlänge λ groß gegen die Dicke d ist (praktisch erfüllt für $\lambda/d \gtrsim 10$).

Die Transversalwellen und die Biegungswellen unterscheiden sich noch wesentlich durch ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Während die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Transversalwellen einen konstanten Wert aufweist, nämlich $v_{trans} = \sqrt{F/\varrho}$, wobei F den Torsionsmodul und ϱ die Dichte bezeichnen, ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Biegungswellen von der Wellenlänge λ, bzw. der Frequenz f abhängig; und zwar gilt für reine Biegungswellen:

$$v_{bieg} \sim 1/\lambda, \quad \text{bzw.} \quad v_{bieg} \sim \sqrt{f}.$$

Man kann nun erwarten, daß zwischen reinen Biegungswellen und reinen Transversalwellen ein stetiger Übergang stattfindet, in dem Maße, wie das Verhältnis λ/d kleiner wird. Dieser Übergang muß sich im Verhalten der Fortpflanzungsgeschwindigkeit zu erkennen geben. Dies experimentell und theoretisch zu untersuchen, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Zur experimentellen Untersuchung sollten stehende Biegungsschwingungen von streifenförmigen Platten benutzt werden*.

Die früheren Anregungsverfahren von stehenden Schwingungen bei streifenförmigen Platten waren mechanischer Art. Die Anregung erfolgte für gedämpfte Schwingungen durch Anschlagen, während länger anhaltende Schwingungen durch Anstreichen mittels Violinbogen erzielt wurden. Diese Verfahren versagen jedoch bei der Anregung sehr hoher Oberschwingungen mit kleinen Werten λ/d.

Durch das in den letzten Jahren ausgearbeitete piezoelektrische Anregungsverfahren von Quarzplatten** wird auch die Anregung von kurzen Wellen ermöglicht. Bei den Versuchen wurden Verhältnisse erreicht, bei denen der Knotenabstand ungefähr den Wert der Plattendicke annahm, d. h. $\lambda/d \gtrsim 2$. Die Anisotropie des Quarzes beeinflußt die Lösung des vorliegenden Problems nur unwesentlich und kann insofern vernachlässigt werden, als bei sämtlichen Versuchen die Quarzplatten dieselben Orientierungen der Kristallachsen aufwiesen, und die maßgebenden elastischen Konstanten für diese Richtung experimentell bestimmt wurden.

---

* Vgl. R. Wachsmuth und H. Auer, Mechanische Schwingungen piezoelektrisch angeregter Quarze. ZS. f. Phys. **47**, 323, 1928.

** Aus der umfangreichen Literatur sei nur die Arbeit von E. Giebe und A. Scheibe, Elektr. Nachr.-Techn. **5**, 65, 1928, Nr. 2, als eine der umfassendsten angeführt.

In Fig. 2 sind Formen von Biegungsschwingungen schematisch dargestellt. Die Schwingungsform mit einem Knoten ist bei den Biegungsschwingungen im Gegensatz zu den Longitudinalschwingungen nicht möglich, da bei dieser Form keine elastischen Deformationen auftreten; diese Schwingung bestünde lediglich in einem Kippen der Platte. Bei der Grundschwingung ($m = 1$) und den Oberschwingungen ($m > 1$ hingegen erfolgen

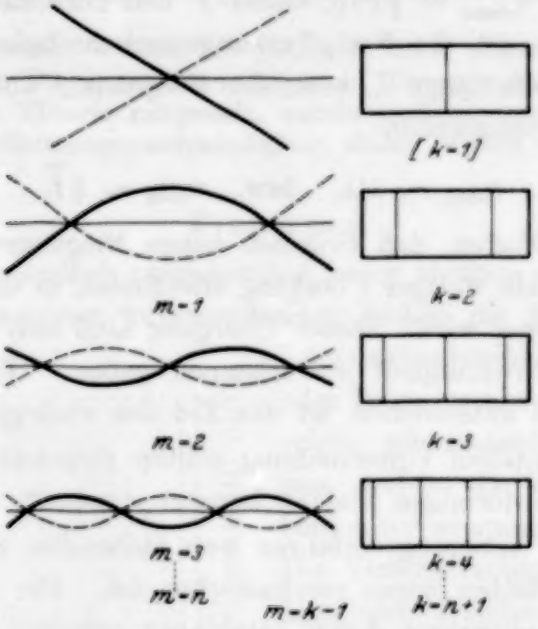


Fig. 2. Formen von Biegungsschwingungen.

elastische Deformationen. Die Anregung dieser Schwingungsformen ist bei Quarzplatten durch geeignete Elektrodenanordnung möglich, wie später gezeigt wird.

Experimenteller Teil.

1. Versuchsanordnung. Die Wechselspannung zur Anregung der Quarzplatten lieferte ein Röhrengenerator (Fig. 3), in dem eine Telefunken-Senderöhre RS 18 II* Verwendung fand. Durch Benutzung geeigneter Induktivitäten und Kapazitäten** im Schwingungskreis gestattete

---

* RS 18 II: Anodenspannung 3000 Volt, max. Schwingleistung 500 Watt, Heizleistung 16 Volt × 8 Amp.

** Als Induktivitäten dienten bis zu 18 Flachspulen von 30 cm äußerem Durchmesser und durchschnittlich 1 mH Induktivität, als Kapazität für die hohen Frequenzen Flaschenkondensatoren der Firma Schott & Gen., Jena, für die niederen Frequenzen Minos-Plattenverdichter derselben Firma mit einer Gesamtkapazität von 0,2 μF. Die kontinuierliche Frequenzfolge ermöglichte ein zugeschalteter Drehkondensator (max. Kapazität = 1000 cm).

dieser Generator die Erzeugung von Wechselspannungen im Frequenzbereich 2 bis 1500 kHz.

Die Frequenzmessung erfolgte im Bereich von 1500 bis 12,5 kHz elektrisch mittels eines Resonanzwellenmessers, Type LW 10 der Firma Seibt. Die Messung der Frequenzen von 12,5 bis 3 kHz geschah auf akustischem Wege durch Abstimmung einer Galtonpfeife der Firma Dr. Max Edelmann & Sohn, München, auf den in einem Telephon hörbar gemachten

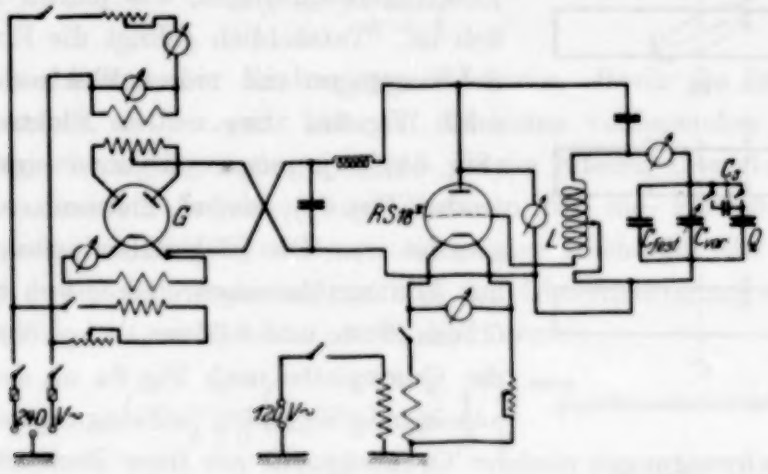


Fig. 3.

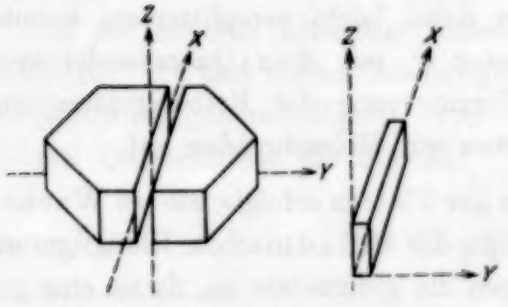


Fig. 4. Orientierung der Quarzplatten.

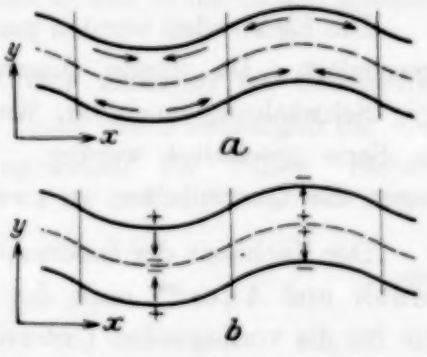


Fig. 5. Druck- und Ladungsverteilung.

Senderton. Die beiden Meßverfahren wiesen eine Überlappung ihrer Bereiche auf und erlaubten so eine Prüfung ihrer Übereinstimmung. Die Einstellgenauigkeit war beim Wellenmesser und bei der Galtonpfeife so groß, daß sich bei mehrfacher Einstellung gemäß den von den Herstellerfirmen gelieferten Eichkurven keine Schwankungen ergaben.

Die Quarzplatten waren so aus dem Kristall geschnitten*, daß die Breite b parallel der optischen Achse Z und die Dicke d parallel einer elek-

* Sämtliche Quarzplatten wurden von der Firma Dr. Steeg & Reuter, Bad Homburg v. d. H., geliefert.

trischen Achse (Y) verliefen, wie Fig. 4 zeigt. Um derartige Platten zu Biegungsschwingungen zu veranlassen, muß beispielsweise zwischen zwei Knoten in der oberen Hälfte eine elastische Verlängerung, in der unteren eine Verkürzung gemäß Fig. 5a herbeigeführt werden. Die dabei auftretenden elektrischen Felder zeigt Fig. 5b. Um diese Deformationen durch den umgekehrten piezoelektrischen Effekt herbeizuführen, müßte man eigentlich in der Mittelebene der Platten Elektroden anbringen, was jedoch nicht möglich ist. Tatsächlich gelingt die Erregung der Schwingungen mit einem Elektrodenpaar gemäß Fig. 6a, bzw. zwei Elektrodenpaaren (Fig. 6b)*, ja sogar mit einer einzigen Elektrode (Fig. 6c), wobei die andere Elektrode geerdet ist. Die Elektroden selbst bestanden aus je einem Messingstreifchen von 4 cm Länge, 0,2 cm Breite und 0,05 cm Dicke. Sie berührten die Quarzplatte nach Fig. 6a an zwei um $\lambda/2$ auseinanderliegenden Schwingungsbäuchen bei den Teilschwingungen niederer Ordnungszahl mit ihrer Breitseite und bei denen hoher Ordnungszahl in Hochkantstellung.

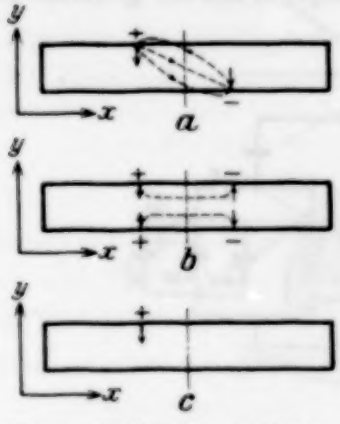


Fig. 6. Elektrodenanordnung.

Die Elektroden wurden parallel zur Kapazität des Schwingungskreises geschaltet. Da dünne Quarzplatten dabei leicht zersplitterten, konnte zur Schwächung noch ein Kondensator C_s mit dem Quarzkondensator in Serie geschaltet werden. Zur Verringerung der Reibungsdämpfung lagen die Quarzplatten an zwei Knoten auf Holzschneiden auf.

Der Nachweis der Resonanzstellen der Platten erfolgte wie bei Wachsmuth und Auer** nach der Methode der Chladnischen Klangfiguren, die für die vorliegenden Untersuchungen die geeignetste ist, da sie eine genaue Ausmessung der Knotenabstände gestattet und außerdem die Schwingungsart erkennen läßt. Dabei wurde teils Lykopodiumpulver, teils feiner oder gröberer Quarzsand auf die Platten aufgestreut. Beim Auftreten von longitudinalen Schwingungen wird das Pulver an den Schwingungsbäuchen seitlich weggeschleudert, während es bei Biegungsschwingungen bis zu 15 cm in die Höhe geworfen wird. Nur an den Knoten bleibt das Pulver in scharf begrenzten Linien liegen.

---

* Vgl. auch E. Giebe und A. Scheibe, ZS. f. Phys. **46**, 626, 1928, Fig. 11.
** l. c. Fußnote *, S. 31.

Aus der Frequenz f der anregenden Wechselspannung und der Wellenlänge λ der elastischen Biegungswelle im Quarz wurde die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v_{bieg} berechnet gemäß

$$v_{bieg} = f \cdot \lambda.$$

Die Wellenlänge bestimmt sich aus dem Abstand a der äußersten Knotenlinien und der Anzahl k derselben zu:

$$\lambda = 2\frac{a}{k-1}\,^{*}.$$

2. Formeln aus der bisherigen Theorie. Bevor die Ergebnisse mitgeteilt werden, sei hier ganz kurz auf die bisher vorliegenden Formeln über Biegungsschwingungen eingegangen. In der älteren Literatur findet man keine direkten Angaben oder Formeln für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Biegungswellen, sondern nur solche für die Schwingungszahlen f der Grundschwingung und der Oberschwingungen**; für Stäbe rechteckigen Querschnittes, z. B. die Formel:

$$f = \frac{\pi}{4\sqrt{3}}\left(m+\frac{1}{2}\right)^2 \cdot \frac{d}{l^2}\sqrt{\frac{E}{\varrho}}\,^{***}, \qquad (1)$$

wobei d die Abmessung in der Schwingungsrichtung (Dicke), l die Länge des Stabes, E den Elastizitätsmodul, ϱ die Dichte und m die Ordnungszahl bedeuten.

In der neueren Literatur findet sich unter anderem bei Clemens Schaefer**** und später bei Berger† an Hand von Ableitungen für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Biegungswellen für Stäbe rechteckigen Querschnittes die Formel:

$$v_{bieg} = \frac{\pi \cdot d}{\sqrt{3} \cdot \lambda}\sqrt{\frac{E}{\varrho}}, \qquad (2)$$

---

* Es sei hier bemerkt, daß diese Formel nur für hohe Ordnungszahlen strenge Gültigkeit besitzt, da für die niederen Ordnungszahlen die Knotenabstände bei Biegungswellen nicht äquidistant sind; ferner ist der Abstand der äußersten Knoten vom Rande kleiner als $\lambda/4$. Da aber, wie später gezeigt wird, in erster Linie die hohen Oberschwingungen von Wichtigkeit sind, so kann man die durch Benutzung der angegebenen Formel entstehende Ungenauigkeit unberücksichtigt lassen.

** A. Seebeck, Poggend. Ann. **73**, 442, 1848; R. Strehlke, ebenda **77**, 505, 1849; Lord Rayleigh, Theory of Sound. Deutsche Ausgabe I, S. 272ff., 1880, Kap. 8.

*** Vgl. F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. S. 224, 1923, 14. Auflage.

**** Clemens Schaefer, Theoretische Phys. **1**, § 157, 1914.

† R. Berger, Schalltechnik, 1926. Sammlung Vieweg Heft 83, S. 29ff.

setzt man $v_{bieg} = f \cdot \lambda$, dann wird

$$v_{bieg}^2 = \frac{\pi}{\sqrt{3}} \cdot d \cdot f \cdot \sqrt{\frac{E}{\varrho}} \tag{2a}$$

und

$$f = \frac{\pi}{\sqrt{3}} \cdot \frac{d}{\lambda^2} \cdot \sqrt{\frac{E}{\varrho}}. \tag{3}$$

Um nun die Formel (3) mit Gleichung (1) vergleichen zu können, wird λ durch Ordnungszahl m und Stablänge l ersetzt: Nach Fig. 5 ist

$$m = k - 1,$$

ferner ist

$$l = \frac{k \cdot \lambda}{2} - \alpha,$$

wobei die Größe α dem Umstand Rechnung trägt, daß die Abstände der äußersten Knoten von den Enden der Platten kleiner als $\lambda/4$ sind, und zwar ist α eine Funktion dieser Abstände a_1 und a_2, wobei nach Seebeck*:

$$a_1 = a_2 = \frac{1{,}3222 \cdot l}{4m+2}.$$

Für hohe Ordnungszahlen m wird die Korrektion α im Verhältnis zu l verschwindend klein und kann deshalb vernachlässigt werden. Es wird dann:

$$l = \frac{k \cdot \lambda}{2}$$

und

$$\lambda = \frac{2 \cdot l}{k} = \frac{2 \cdot l}{m+1}.$$

Dies in Gleichung (3) eingesetzt, ergibt:

$$f = \frac{\pi}{4\sqrt{3}} (m+1)^2 \frac{d}{l^2} \cdot \sqrt{\frac{E}{\varrho}}. \tag{3a}$$

Die beiden Gleichungen (1) und (3a) gehen für große Werte von m nahezu ineinander über, wenn man setzt:

$$(m+1) \approx (m+\tfrac{1}{2}).$$

Für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der reinen Biegungswellen in Abhängigkeit von der Frequenz haben wir jedenfalls mit Schaefer nach (2a):

$$v_{bieg}^2 = \frac{\pi}{\sqrt{3}} \cdot d \cdot f \sqrt{\frac{E}{\varrho}}.$$

---

* A. Seebeck, Abhandl. d. Math.-phys. Klasse d. Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig 1852.

Der Verlauf von v_{bieg} als Funktion von f dargestellt, müßte auf Grund dieser Formel durch eine Parabel wiedergegeben werden.

3. Beobachtungsergebnisse und Diskussion. Zunächst wurde die Quarzplatte *A*, über die Wachsmuth und Auer* bereits in dem Frequenzbereich von 400 bis 200 kHz (13 bis 8 Knoten) Messungen angestellt hatten, bis zu 64,9 kHz (4 Knoten) herunter untersucht. Wurde die Frequenz der anregenden Wechselspannung weiter verringert, so zeigte die Quarzplatte bei 67,4 kHz ihre longitudinale Grundschwingung durch heftiges, seitliches Wegblasen des Lykopodiumpulvers und Sprühentladung an. Das Pulver blieb lediglich in einer Mittellinie auf der Platte liegen. In dem unterhalb der longitudinalen Grundschwingung liegenden Frequenzbereich konnte diese Quarzplatte *A* zu ihrer ersten Biegungsoberschwingung und ihrer Biegungsgrundschwingung** angeregt werden.

Tabelle 1.

Platte	Länge l cm	Breite b cm	Dicke d cm	Bemerkungen
A	4,14	3,0	0,40	
C	3,8	3,0	0,652	
D	3,8	3,0	0,175	Gleiche Dimensionen, verschiedene Kristalle
E	3,8	3,0	0,175	
G	5,3	3,0	0,175	*G'* nach Zersplittern von *G* aus dieser Platte erneut geschliffen
G'	2,4	3,0	0,175	
L	6,0	3,0	0,20	Verschiedene Dicke, gleiche Kristalle
M	6,0	3,0	0,40	
N	6,0	3,0	0,60	

Tabelle 2.

Platte	f kHz	$\lambda = 2 \cdot l$ cm	v_{long} m/sec	E kg/mm²
A	67,4	8,0	5395	7840
C	71,6	7,6	5450	8000
D	72,0	7,6	5470	8080
L	45,0	12,0	5400	7870
M	45,25	12,0	5440	7955
N	45,25	12,0	5440	7955

* l. c. Fußnote *, S. 31.

** Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß E. Giebe und A. Scheibe (Elekt. Nachr.-Techn. **5**, 74, 1928, Heft 2) die Möglichkeit dieser Anregung bestreiten. Sie schreiben: „Die Anregung eines Stabes in der transversalen Grundschwingung — hier Biegungsgrundschwingung genannt —, die nur zwei Bewegungsknoten ohne Wendepunkte aufweist, ist überhaupt nicht möglich." Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien eine weitere Arbeit (Jahrb. d. drahtl. Telegr. **35**, 165, 1930), in welcher es den Verfassern ebenfalls gelungen ist, die Biegungsgrundschwingung piezoelektrisch anzuregen.

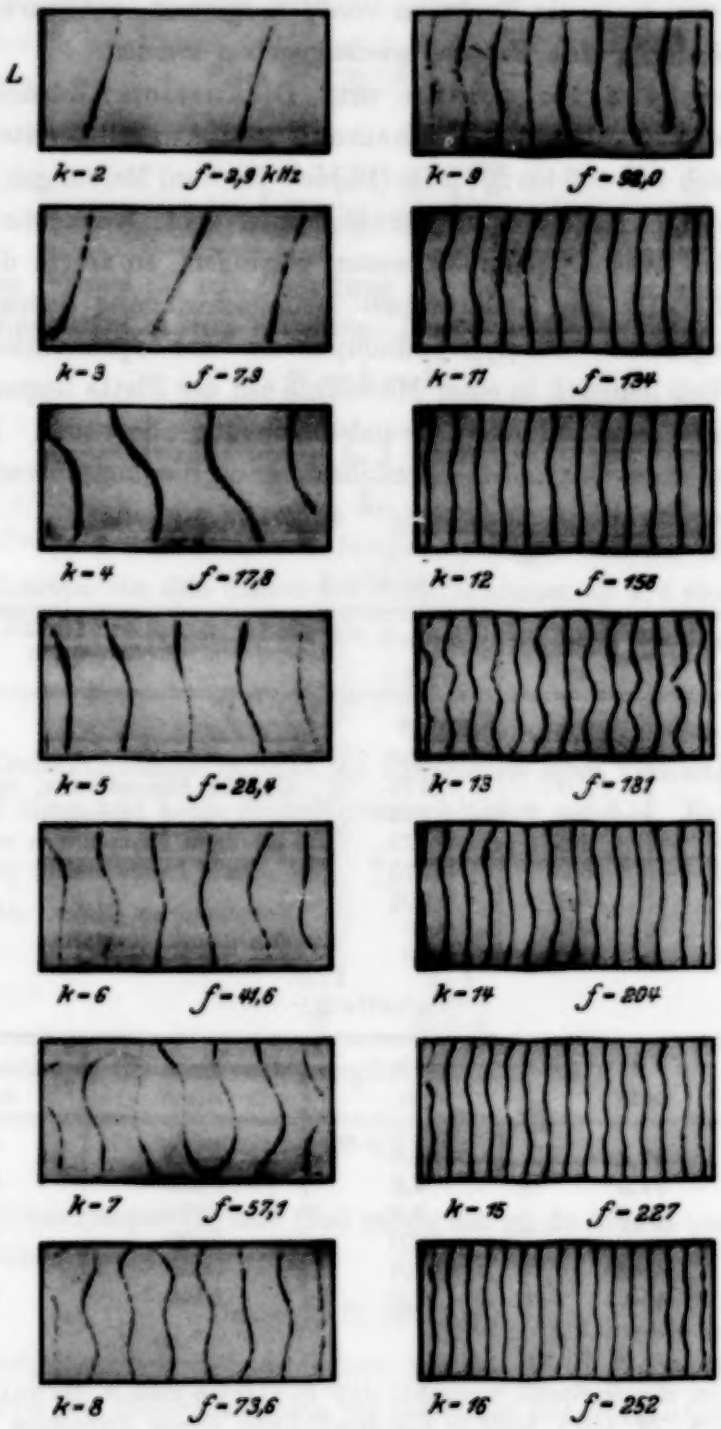


Fig. 7.

In Tabelle 1 sind die Abmessungen der im folgenden benutzten Quarzplatten angegeben. Tabelle 2 enthält die Frequenzen für die longitudinalen Grundschwingungen und die berechneten Werte für die Fortpflanzungs-

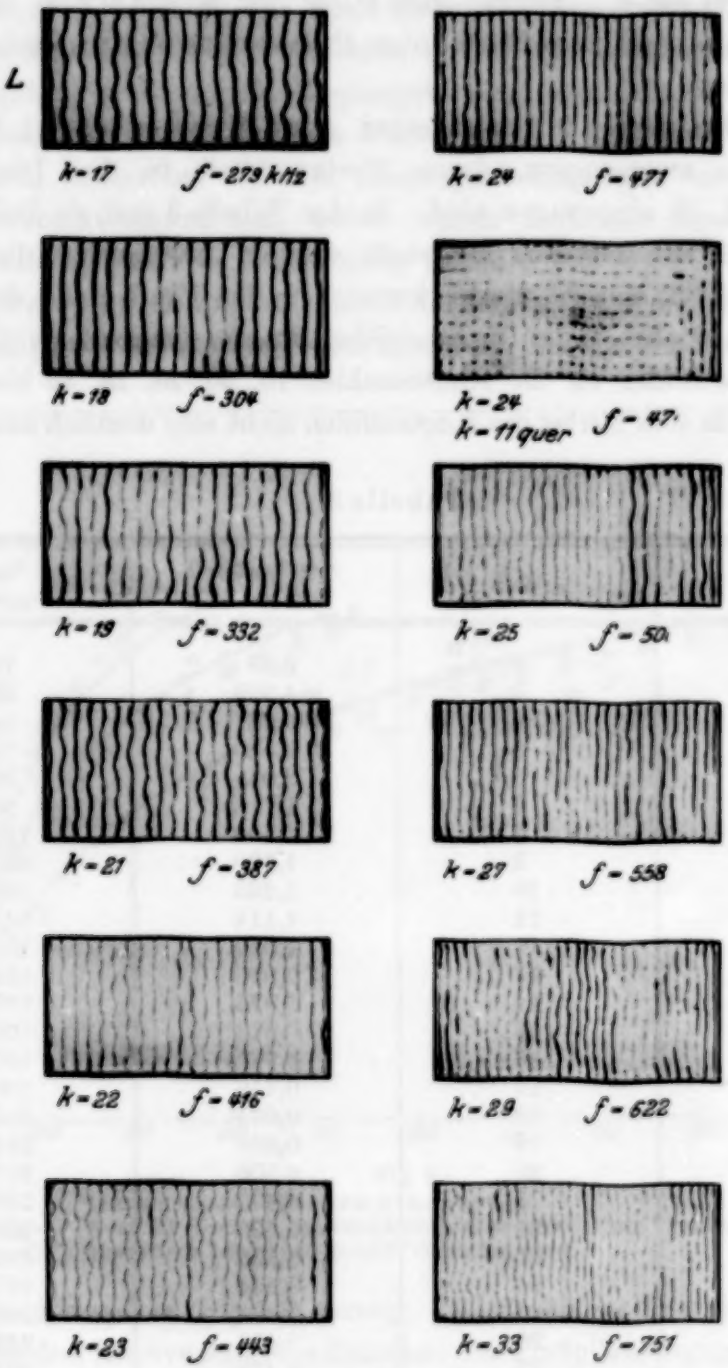


Fig. 8.

geschwindigkeit und für den Elastizitätsmodul in dieser Richtung gemäß der Formel:

$$v_{\text{long}} = 2f \cdot l = \sqrt{E/\varrho}.$$

Die Dichte ϱ wurde aus Massen- und Volumenmessungen bestimmt zu:

$$\varrho = 2{,}646\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

Der Mittelwert für v_{long} beträgt 5430 m/sec und ist um 0,37% kleiner als der von Giebe und Scheibe* unter Quarzkonstanten angegebene Wert von 5450 m/sec.

Es wurden an den 9 Quarzplatten *A* bis *N* insgesamt 111 Biegungsschwingungen ausgemessen, deren Werte einzeln in den Diagrammen Fig. 9, 10, 17, 18 eingetragen sind. In der Tabelle 3 soll als Beispiel nur eine Serie für die Platte *L* mitgeteilt werden, bei welcher die höchste Ordnungszahl (32) erreicht werden konnte. In den Fig. 7 und 8 sind photographische Aufnahmen der Knotenbilder für die Quarzplatte *L* wiedergegeben. Die Bilder für die Knotenzahlen 10, 20, 26, 28, 30 bis 32 sind weggelassen, da sich hierbei die Knotenlinien nicht sehr deutlich ausbildeten,

Tabelle 3.

f kHz	k	$\lambda = 2a/(k-1)$ cm	v_{bieg} m/sec
2,9	2	6,69	199
7,9	3	4,515	354
17,8	4	3,08	549
28,4	5	2,52	710
41,6	6	2,04	850
57,1	7	1,716	980
73,6	8	1,550	1140
92,0	9	1,360	1251
111,6	10	1,235	1380
134	11	1,114	1483
156	12	1,020	1591
181	13	0,938	1695
204	14	0,875	1775
227	15	0,814	1845
252	16	0,761	1920
279	17	0,716	2002
304	18	0,674	2039
332	19	0,638	2118
359	20	0,606	2175
387	21	0,576	2238
416	22	0,550	2290
443	23	0,525	2320
471	24	0,504	2379
506	25	0,484	2450
530	26	0,466	2475
558	27	0,449	2510
589	28	0,433	2550
622	29	0,418	2605
655	30	0,405	2658
686	31	0,391	2688
712	32	0,380	2700
751	33	0,369	2770

* E. Giebe und A. Scheibe, ZS. f. Phys. **33**, 337, 1925.

vermutlich weil die Frequenz einer anderen Eigenschwingung der Platte sehr nahe lag. Ein Beispiel ähnlicher Art ist für die Knotenzahl $k = 24$ wiedergegeben; während die Biegungsschwingungen mit 24 Knotenlinien parallel zur Breitenrichtung der Platte bei der Frequenz 471 kHz sich ausbildeten, traten bei 474 kHz Biegungsschwingungen mit 11 Knotenlinien senkrecht hierzu auf, wobei jedoch auch die Knotenlinien der Breitenrichtung noch in Erscheinung traten.

Fig. 9 zeigt für die Platten A bis G' die Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der anregenden Frequenz. Die Kurven für die Platten L

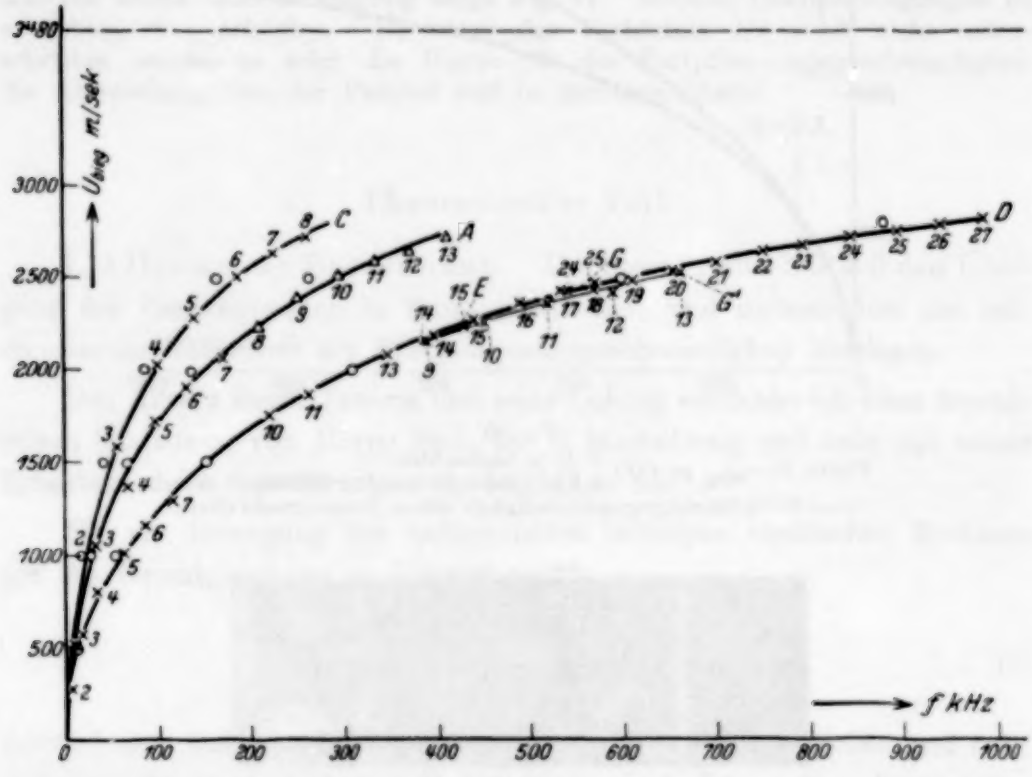


Fig. 9.
△ △ Messungen nach Wachsmuth-Auer.
---- Wert für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit reiner Transversalwellen.
○○ theoretisch berechnet gemäß Gleichung (12a).

bis N werden später (Fig. 17) gezeigt. Wie nach der Theorie zu erwarten, zeigen die drei Kurvenzüge eine Zunahme der Fortpflanzungsgeschwindigkeit mit der Frequenz und der Dicke; ferner erkennt man, daß bei Platten gleicher Dicke, sonst aber verschiedener Dimensionen, die Punkte für die Geschwindigkeit bei gleicher Frequenz, d. h. auch bei gleicher Wellenlänge, nahezu zusammenfallen.

In Fig. 10 sind für die Quarzplatte D die beobachteten und die nach Formel (2a) berechneten Werte der Geschwindigkeit in Abhängigkeit

von der Frequenz dargestellt unter Benutzung des aus der longitudinalen Grundschwingung gewonnenen Wertes für den Elastizitätsmodul. Die Kurve der beobachteten Werte zeigt einen völlig anderen Charakter als die der berechneten, sie stellt keineswegs eine Parabel dar, sondern nähert sich für

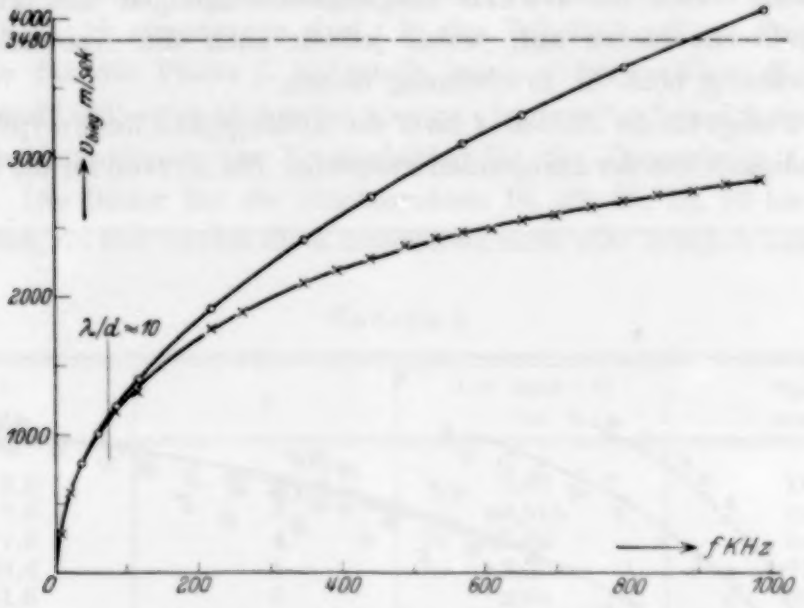


Fig. 10.

Platte D: $v_{bieg} = f(f)$ { ×× beobachtet. ○○ nach Schaefer berechnet (2a).
---- Fortpflanzungsgeschwindigkeit reiner Transversalwellen.

Fig. 11. Knotenbilder der Stahlplatte.

höhere Frequenzen asymptotisch dem Werte für reine Transversalwellen. Für niedere Ordnungszahlen, d. h. für große Werte λ/d, stimmen beide Kurven einigermaßen überein. Mit anderen Worten: nur für diese Fälle hat man es mit praktisch reinen Biegungswellen zu tun. Dieses experi-

mentelle Ergebnis bestätigt die eingangs aufgestellte Vermutung, daß ein stetiger Übergang zwischen reinen Biegungswellen ($v^2 \sim f$) und reinen Transversalwellen (v = konst) stattfindet.

Ähnliche Untersuchungen wurden auch an isotropem Material, und zwar an Stahl, durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde eine Stahlplatte von $l = 6{,}02$ cm Länge, $b = 2{,}07$ cm Breite und $d = 0{,}51$ cm Dicke mit Hilfe einer in den Schwingungskreis eingeschalteten Spule auf elektromagnetischem Wege zum Schwingen gebracht. Damit konnten bei genügender Stromstärke im Schwingungskreis (5 bis 6 Amp.) die Biegungsgrund- und die ersten drei Oberschwingungen angeregt werden. Die Knotenbilder für die Grundschwingung und die dritte Oberschwingung zeigt Fig. 11. Höhere Oberschwingungen zu erreichen, war erfolglos. Da somit das Verhältnis $\lambda/d = 13$ nicht unterschritten wurde, so zeigt die Kurve für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit die Abweichung von der Parabel erst in geringem Maße.

Theoretischer Teil.

1. Allgemeine Berechnung. Der theoretische Teil soll den Übergang der Biegungswellen in Transversalwellen, und insbesondere das entsprechende Verhalten der Fortpflanzungsgeschwindigkeit klarlegen.

Den Ansatz dieser Theorie und seine Lösung verdanke ich einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. Dr. E. Madelung und teile mit seiner Erlaubnis diese Ausführungen im folgenden mit*.

Für die Bewegung des unbegrenzten isotropen elastischen Mediums gilt die Grundgleichung in Vektorform**:

$$\varrho \cdot \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial t^2} = A\,\Delta \mathfrak{f} + B\,\mathrm{grad}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{f}, \tag{1}$$

wobei $\mathfrak{f}$ den Vektor der elastischen Verschiebung, ϱ die Dichte und t die Zeit bezeichnen, und A und B Konstante sind, die zu dem Elastizitätsmodul E und der Poissonschen Querkontraktionszahl μ in folgender Beziehung stehen:

$$A = \frac{E}{2(1+\mu)} = F = \text{Torsions- oder Schubmodul},$$

$$B = \frac{E}{2(1+\mu)(1-\mu)}.$$

---

* Vgl. auch H. Lamb, Proc. Roy. Soc. London (A) **93**, 114, 1916; in dieser Arbeit finden sich ähnliche theoretische Überlegungen, die jedoch auf das vorliegende Problem keine unmittelbare Anwendung finden konnten.

** E. Trefftz, Handb. d. Phys. VI, S. 65, 1928, Kap. 2, Ziffer 15.

Bei dem vorliegenden Problem erfährt die elastische Verschiebung eine periodische Änderung, so daß

$$\mathfrak{f} = \mathfrak{f}_0 \cdot e^{i\omega t}$$

und

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial t^2} = -\omega^2 \mathfrak{f},$$

wenn man mit ω die Kreisfrequenz bezeichnet. Die Grundgleichung (1) geht dann über in:

$$-\varrho\omega^2 \mathfrak{f} = A\,\Delta\,\mathfrak{f} + B\,\mathrm{grad\,div}\,\mathfrak{f}, \tag{2}$$

in Komponenten zerlegt:

$$-\varrho\omega^2 s_x = A\left(\frac{\partial^2 s_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 s_x}{\partial y^2}\right) + B\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{\partial s_x}{\partial x} + \frac{\partial s_y}{\partial y}\right\},$$

$$-\varrho\omega^2 s_y = A\left(\frac{\partial^2 s_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 s_y}{\partial y^2}\right) + B\frac{\partial}{\partial y}\left\{\frac{\partial s_x}{\partial x} + \frac{\partial s_y}{\partial y}\right\}.$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichungen macht man in einem x-y-Koordinatensystem, in dem unsere streifenförmigen Platten nach Fig. 12 orientiert sind (ein Einfluß der Breitenrichtung, die zunächst als unendlich angenommen ist, findet nicht statt), da die Bewegung eines jeden Punktes unseres Systems eine ebene ist, folgenden Ansatz:

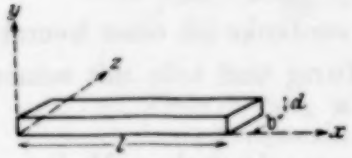


Fig. 12.

$$s_x = a \cdot \mathrm{Sin}\,(\beta y) \cdot \cos(\alpha x),$$

$$s_y = b \cdot \mathrm{Cos}\,(\beta y) \cdot \sin(\alpha x),$$

wobei $\alpha = 2\pi/\lambda$. Dann erhält man für $\Delta\,\mathfrak{f}$ in Komponentenform:

$$\Delta s_x = -a \cdot \alpha^2\,\mathrm{Sin}\,(\beta y) \cdot \cos(\alpha x) + a \cdot \beta^2 \cdot \mathrm{Sin}\,(\beta y) \cdot \cos(\alpha x),$$

$$\Delta s_y = -b \cdot \beta^2\,\mathrm{Cos}\,(\beta y) \cdot \sin(\alpha x) - b \cdot \alpha^2\,\mathrm{Cos}\,(\beta y)\,\sin(\alpha x),$$

$$\Delta s_x = s_x \cdot (\beta^2 - \alpha^2),$$

$$\Delta s_y = s_y \cdot (\beta^2 - \alpha^2)$$

bzw. in Vektorform:

$$\Delta\,\mathfrak{f} = (\beta^2 - \alpha^2) \cdot \mathfrak{f}; \tag{3}$$

für grad div $\mathfrak{f}$ erhält man:

$$(\mathrm{grad\,div}\,\mathfrak{f})_x = \alpha\,(b \cdot \beta - a \cdot \alpha) \cdot \mathrm{Sin}\,(\beta y) \cdot \cos(\alpha x)$$

$$= s_x \frac{\alpha}{a}\,(-a \cdot \alpha + b \cdot \beta), \tag{4}$$

$$(\mathrm{grad\,div}\,\mathfrak{f})_y = \beta \cdot (b \cdot \beta - a \cdot \alpha) \cdot \mathrm{Cos}\,(\beta y) \cdot \sin(\alpha x)$$

$$= s_y \frac{\beta}{b}\,(-a \cdot \alpha + b \cdot \beta). \tag{5}$$

Man sieht, daß bei diesem Ansatz $\Delta \mathfrak{f}$ parallel $\mathfrak{f}$ ist; ebenso ist grad div $\mathfrak{f}$ parallel zu $\mathfrak{f}$. Dies ist aber nur möglich, wenn in den Gleichungen (4) und (5) entweder

$$(-a \cdot \alpha + b\,\beta) = 0 \tag{a}$$

oder

$$\alpha/a = \beta/b \tag{b}$$

ist. Man erhält also zwei Lösungen für β:

$$\beta_1 = \alpha \cdot a_1/b_1, \tag{a}$$

$$\beta_2 = \alpha \cdot b_2/a_2, \tag{b}$$

mit denen man in den Ansatz eingeht. Lösung (a) ergibt:

$$(s_x)_a = a_1 \cdot \mathrm{Sin}\,(\beta_1\, y) \cdot \cos\,(\alpha\, x)$$

$$(s_y)_a = a_1 \cdot \alpha/\beta_1 \cdot \mathrm{Cos}\,(\beta_1\, y)\, \sin\,(\alpha\, x).$$

Da

$$\mathrm{div}\,\mathfrak{f} = \frac{\partial s_x}{\partial x} + \frac{\partial s_y}{\partial y} = \mathrm{Sin}\,(\beta\, y) \cdot \sin\,(\alpha\, x)\,(b \cdot \beta - a\,\alpha)$$

ist, wird hier:

$$(\mathrm{div}\,\mathfrak{f})_a = 0,$$

und durch Einsetzen geht Gleichung (2) über in:

$$\varrho \cdot \omega^2 = A\,(\alpha^2 - \beta_1^2). \tag{6}$$

Lösung (b) ergibt:

$$(s_x)_b = a_2 \cdot \mathrm{Sin}\,(\beta_2\, y) \cdot \cos\,(\alpha\, x),$$

$$(s_y)_b = \frac{a_2 \cdot \beta_2}{\alpha} \cdot \mathrm{Cos}\,(\beta_2\, y) \cdot \sin\,(\alpha\, x)$$

und

$$(\mathrm{div}\,\mathfrak{f})_b = -\frac{a_2}{\alpha}\,(\alpha^2 - \beta_2^2)\,\mathrm{Sin}\,(\beta_2\, y) \cdot \sin\,(\alpha\, x).$$

Gleichung (2) geht durch Einsetzen dieses Ausdruckes für $(\mathrm{div}\,\mathfrak{f})_b$ über in:

$$\varrho\,\omega^2 = (A + B)\,(\alpha^2 - \beta_2^2). \tag{7}$$

Unser endgültiger Ansatz superponiert sich aus diesen beiden Lösungen (a) und (b) zu:

$$s_x = (s_x)_a + (s_x)_b,$$

$$s_y = (s_y)_a + (s_y)_b.$$

Es wird nun eine Ausdehnungsrichtung (y-Richtung) endlich begrenzt, während Länge und Breite unbegrenzt bleiben. Die endliche Dicke fordert folgende Randbedingungen: Für die äußersten Fasern der Platte $y = \pm\, d/2$ werden die Spannungstensoren:

$$P_{yy} = P_{xy} = 0.$$

Diese drücken sich nach der Elastizitätstheorie* wie folgt aus:

$$P_{yy} = (B - A)\,\mathrm{div}\,\mathfrak{f} + 2A\frac{\partial s_y}{\partial y}, \tag{8}$$

$$P_{xy} = A\left(\frac{\partial s_x}{\partial y} + \frac{\partial s_y}{\partial x}\right). \tag{9}$$

Zur Lösung geht man mit den aus (a) und (b) kombinierten Gleichungen

$$\mathrm{div}\,\mathfrak{f} = (\mathrm{div}\,\mathfrak{f})_a + (\mathrm{div}\,\mathfrak{f})_b = (\mathrm{div}\,\mathfrak{f})_b,$$
$$s_x = (a_1 \cdot \mathrm{Sin}\,(\beta_1 y) + a_2 \cdot \mathrm{Sin}\,(\beta_2 y)) \cdot \cos(\alpha x),$$
$$s_y = (a_1 \cdot \alpha/\beta_1 \cdot \mathrm{Cos}\,(\beta_1 y) + a_2 \cdot \beta_2/\alpha \cdot \mathrm{Cos}\,(\beta_2 y)) \cdot \sin(\alpha x)$$

in Gleichung (8) und (9) ein.

Es wird für $y = \pm d/2$:

$$P_{yy} = -(B - A)\frac{a_2}{\alpha}(\alpha^2 - \beta_2^2)\,\mathrm{Sin}\,(\beta_2 d/2)$$
$$+ 2A\left(a_1 \cdot \alpha\,\mathrm{Sin}\,(\beta_2 d/2) + \frac{a_2 \cdot \beta_2}{\alpha}\,\mathrm{Sin}\,(\beta_2 d/2)\right) = 0,$$

durch Umformung:

$$P_{yy} = \{(A - B) \cdot \frac{a_2}{\alpha} \cdot (\alpha^2 - \beta_2^2) + 2A\,a_2 \cdot \beta_2^2/\alpha\} \cdot \mathrm{Sin}\,(\beta_2 d/2)$$
$$+ 2A\,a_1 \cdot \alpha\,\mathrm{Sin}\,(\beta_1 d/2) = 0.$$

Aus Gleichung (7) erhält man durch Umformen:

$$\beta_2^2 = -\left(\frac{\varrho \cdot \omega^2}{A + B} - \alpha^2\right)$$

und

$$\alpha^2 - \beta_2^2 = \frac{\varrho \cdot \omega^2}{A + B}.$$

Dies eingesetzt ergibt:

$$P_{yy} = a_2\left\{\frac{A - B}{\alpha} \cdot \frac{\varrho \cdot \omega^2}{A + B} - 2A/\alpha \cdot \left(\frac{\varrho\omega^2}{A + B} - \alpha^2\right)\right\} \mathrm{Sin}\,(\beta_2 d/2)$$
$$+ 2A\,a_1 \cdot \alpha\,\mathrm{Sin}\,(\beta_1 d/2) = 0. \tag{10}$$

Ferner wird:

$$P_{xy} = a_1(\beta_1 + \alpha^2/\beta_1)\,\mathrm{Cos}\,(\beta_2 d/2) + 2a_2\beta_2\,\mathrm{Cos}\,(\beta_2 d/2) = 0. \tag{11}$$

Aus den Gleichungen (10) und (11) wird nun der Ausdruck a_2/a_1 gebildet.

Aus Gleichung (10):

$$a_2/a_1 = -\frac{2A \cdot \alpha\,\mathrm{Sin}\,(\beta_1 d/2)}{\left\{\frac{(A - B)}{\alpha} \cdot \frac{\varrho \cdot \omega^2}{(A + B)} - A \cdot 2/\alpha\left(\frac{\varrho\omega^2}{A + B} - \alpha^2\right)\right\} \cdot \mathrm{Sin}\,(\beta_2 d/2)},$$

$$a_2/a_1 = K_1 \cdot \frac{\mathrm{Sin}\,(\beta_1 d/2)}{\mathrm{Sin}\,(\beta_2 d/2)}.$$

* Vgl. C. Christiansen, Theoretische Physik, S. 144, 1910.

Aus Gleichung (11):

$$a_2/a_1 = -\frac{(\beta_1 + \alpha^2/\beta_1)\cdot \mathrm{Cos}\,(\beta_1 d/2)}{2\beta_2 \cdot \mathrm{Cos}\,(\beta_2 d/2)} = K_2 \frac{\mathrm{Cos}\,(\beta_1 d/2)}{\mathrm{Cos}\,(\beta_2 d/2)}.$$

K_1 und K_2 werden umgeformt:

$$K_1 = -\frac{2A\cdot\alpha}{\frac{A-B}{\alpha}\cdot\frac{\varrho\omega^2}{A+B} - \frac{2A}{\alpha}\left(\frac{\varrho\omega^2}{A+B} - \alpha^2\right)} = \frac{-1}{1-\frac{\varrho\omega^2}{2A\cdot\alpha^2}}.$$

Unter Benutzung von Gleichung (6) in der Form:

$$\alpha^2 - \beta_1^2 = \varrho\cdot\omega^2/A$$

wird

$$K_2 = -\frac{1}{\beta_1\cdot\beta_2}\left(\alpha^2 - \frac{\alpha^2-\beta_1^2}{2}\right) = \frac{\frac{\varrho\omega^2}{2A} - \alpha^2}{\beta_1\cdot\beta_2}.$$

Durch Gleichsetzung der Ausdrücke a_2/a_1 aus den beiden Gleichungen (10) und (11) erhält man:

$$\frac{-1}{1-\frac{\varrho\omega^2}{2A\alpha^2}}\cdot\frac{\mathrm{Sin}\,(\beta_1 d/2)}{\mathrm{Sin}\,(\beta_2 d/2)} = \frac{\frac{\varrho\omega^2}{2A} - \alpha^2}{\beta_1\cdot\beta_2}\cdot\frac{\mathrm{Cos}\,(\beta_1 d/2)}{\mathrm{Cos}\,(\beta_2 d/2)},$$

$$\frac{\mathrm{Tg}\,(\beta_1 d/2)}{\mathrm{Tg}\,(\beta_2 d/2)} = \frac{K_2}{K_1} = \left(1-\frac{\varrho\omega^2}{2A\cdot\alpha^2}\right)^2\frac{\alpha^2}{\beta_1\cdot\beta_2}. \tag{12}$$

Benutzt man aus den Gleichungen (6) und (7) die Beziehungen

$$\beta_1 = \alpha\cdot\sqrt{1-\frac{\varrho\omega^2}{A\cdot\alpha^2}},$$

$$\beta_2 = \alpha\cdot\sqrt{1-\frac{\varrho\omega^2}{(A+B)\cdot\alpha^2}}$$

und setzt man zur Vereinfachung:

$$\frac{\varrho\omega^2}{A\cdot\alpha^2} = v_{\mathrm{bieg}}^2\cdot\varrho/A = \sigma,$$

wobei v_{bieg} die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellen bedeutet, dann erkennt man leicht, daß

$$v_{\mathrm{bieg}} = \sqrt{\sigma}\cdot\sqrt{A/\varrho} = \sqrt{\sigma}\cdot v_{\mathrm{trans}},$$

d. h. $\sqrt{\sigma}$ gibt das Verhältnis v_{bieg} zu v_{trans} an; setzt man weiter:

$$\alpha\cdot d/2 = \pi\cdot d/\lambda = \delta,$$

dann geht Gleichung (12) über in:

$$(1-\sigma/2)^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{(1-\sigma)\left(1-\frac{\sigma \cdot A}{A+B}\right)}} = \frac{\mathrm{Tg}\left(\delta \cdot \sqrt{1-\sigma}\right)}{\mathrm{Tg}\left(\delta \cdot \sqrt{1-\frac{\sigma \cdot A}{A+B}}\right)} \cdot \quad (12a)$$

2. Numerische Berechnung. Da die Schlußformel (12a) eine direkte Bestimmung von $\sqrt{\sigma}$ und damit von v_{bieg} nicht gestattet, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen: Die linke Seite der Gleichung (mit Z_1 bezeichnet) und die rechte Seite (Z_2) wurden als Funktion von σ ($0 \leqq \sigma \leqq 1$) getrennt berechnet*, und zwar die rechte Seite Z_2 für verschiedene Werte von δ. Die durch Approximationsrechnung bestimmten

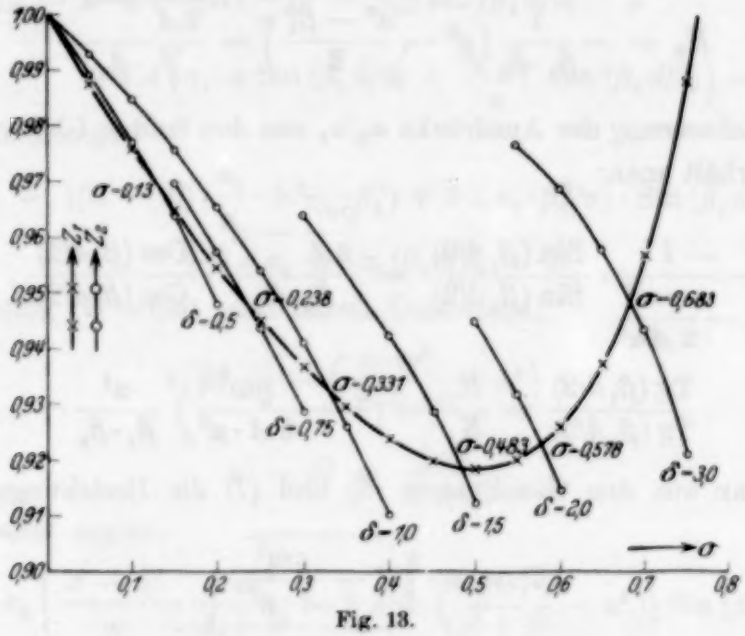


Fig. 13.

Schnittpunkte der Kurve $Z_1 = f_1(\sigma)$ mit der Kurvenschar $Z_2 = f_2(\sigma)$ (vgl. Fig. 13) ergeben die zusammengehörigen Werte von σ und δ, welche in Tabelle 4 zusammengestellt und in Fig. 14 aufgetragen sind.

Zur numerischen Berechnung benötigte man für die Konstanten A und B die Poissonsche Querkontraktionszahl μ. Bestimmt man μ aus dem im experimentellen Teil angegebenen Mittelwert für den Elastizitäts-

* Die Werte für die hyperbolischen Tangensfunktionen wurden den „Sieben- und mehrstelligen Tafeln der Kreis- und Hyperbelfunktionen und deren Produkte sowie der Gammafunktion" von Keiichi Hayashi, Verlag Julius Springer, 1926, entnommen.

modul E und aus von Voigt*, Auerbach* oder Riecke** angeführten Werten des Torsionsmoduls F für senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Quarz nach der Formel $E/F = 2(1 + \mu)$, so erhält man sehr kleine, von Null nur wenig verschiedene, zum Teil sogar negative Werte. Demgemäß wurde bei der numerischen Durchrechnung zur Vereinfachung $\mu = 0$ gesetzt.

Tabelle 4.

δ	σ	$\sqrt{\sigma}$
0,50	0,124	0,352
0,75	0,231	0,485
1,00	0,331	0,575
1,50	0,483	0,695
2,00	0,578	0,760
3,00	0,683	0,825

Außerdem wurde nachträglich μ experimentell nach der Methode von Cornu*** in der von Straubel**** angegebenen Art bestimmt. Hierzu wurde eine Quarzplatte zwischen zwei je zwei Schneiden S tragenden

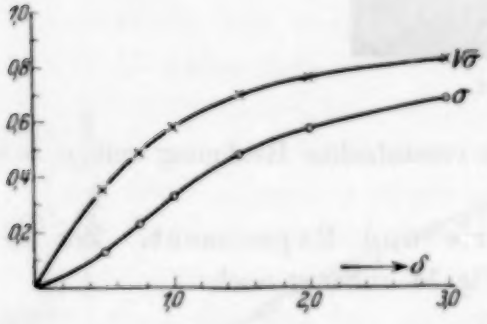


Fig. 14.

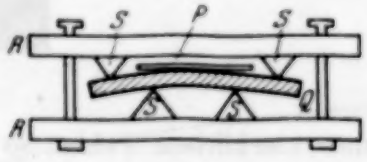


Fig. 15.
Interferometer zur Bestimmung von μ.
R Rahmen.
S Schneide.
P planparallele Glasplatte.
Q Quarzstreifen.

Metallrähmchen R mittels Schrauben leicht durchgebogen, wie dies Fig. 15 veranschaulicht. Nach Auflegen einer planparallelen Glasplatte P auf die sattelförmig durchgebogene Quarzplatte Q entstehen bei Beleuchtung mit monochromatischem Licht zwischen diesen Interferenzstreifen, die zwei Systemen von Hyperbeln angehören (vgl. Fig. 16). Bezeichnet 2α den nach der Querrichtung offenen Winkel der Asymptoten, welcher

* W. Voigt und F. Auerbach aus Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen I, S. 84, 1923.
** E. Riecke, Lehrb. d. Phys. **1**, 202, 1918.
*** M. A. Cornu, C. R. **69**, 333, 1867.
**** R. Straubel, Wiedemanns Ann. **68**, 369, 1918.

bei senkrechter Beobachtung erscheint, so ist $\mu = \mathrm{tg}^2\alpha$*. Der Winkel wurde gemessen zu $2\alpha = 21^0$. Hieraus berechnet sich $\mu = 0{,}034$.

Setzt man diesen Wert in die Rechnung ein, so ergibt sich der in Frage kommende Ausdruck $A/(A+B) = 1/2{,}07$, während er mit $\mu = 0$ den Wert $\frac{1}{2}$ annimmt. Diese verhältnismäßig geringe Abweichung (3,4%) bedingt jedoch beim Vergleich der Theorie mit den Versuchsergebnissen

Fig. 16.

keinen merklichen Fehler, so daß die vereinfachte Rechnung mit $\mu = 0$ gerechtfertigt ist.

3. Vergleich zwischen Theorie und Experiment. Zur Erleichterung dieses Vergleiches ist in Fig. 14 außer σ auch

$$\sqrt{\sigma} = v_{\mathrm{bieg}} \cdot \sqrt{\varrho/A} = v_{\mathrm{bieg}}/v_{\mathrm{trans}} \tag{13}$$

als Funktion von δ dargestellt, so daß hierdurch bereits der Charakter des Geschwindigkeitsverlaufs in Abhängigkeit von der Frequenz wiedergegeben wird. δ enthält außer der Frequenz noch die Dicke d. Bei den experimentellen Untersuchungen hatte man von den einzelnen Quarzplatten (v, f)-Kurven erhalten, welche die Dicke als Parameter aufwiesen (Fig. 9). In Fig. 17 sind für die Platten L, M, N die beobachteten Werte eingetragen. Die ausgezogenen Kurven stellen jedoch den nach der vorangehenden Theorie bestimmten Funktionsverlauf dar. Um diese Kurven zu erhalten, wird zunächst ein beliebiger Geschwindigkeitswert v_{bieg} an-

* Vgl. F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. 14. Aufl., S. 229, 1923, Kap. 68, II. und IV.

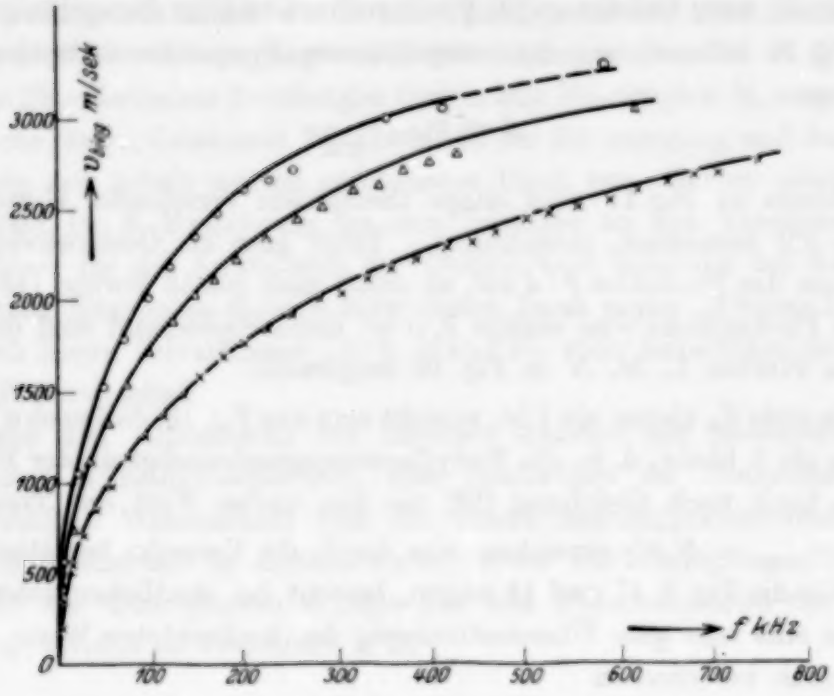


Fig. 17.

—— $v_{bieg} = f(f)$ berechnet nach Gleichung (12a).

× × *L*
△ △ *M*
○ ○ *N*
} beobachtet.

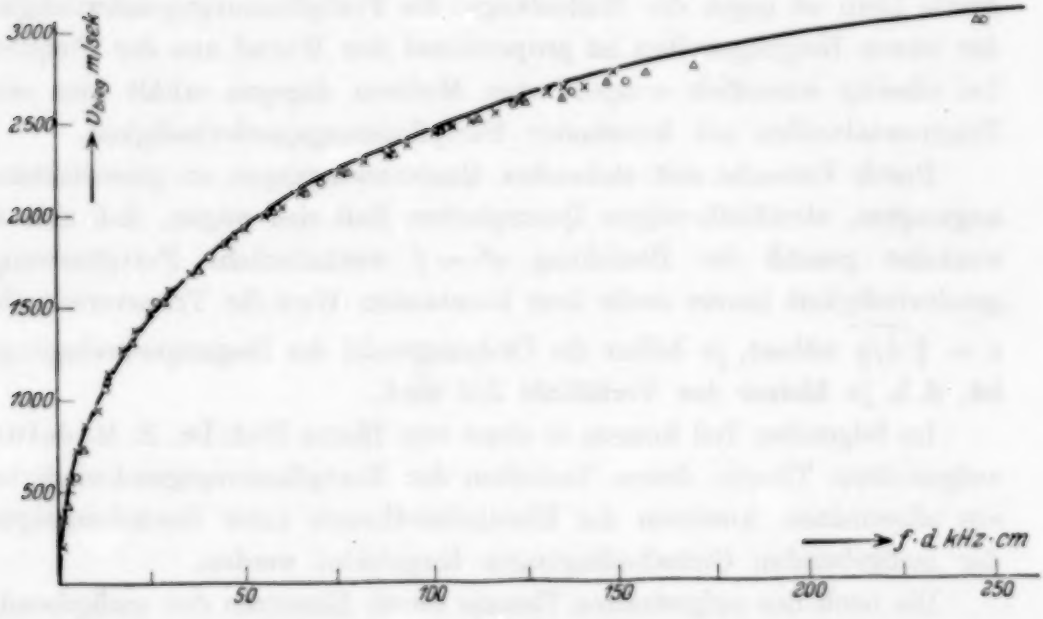


Fig. 18.

—— $v_{bieg} = f(f \cdot d)$ berechnet nach Gleichung (12a).

× × *L*
△ △ *M*
○ ○ *N*
} beobachtet.

genommen, nach Gleichung (13) $\sqrt{\sigma}$ berechnet und der dazugehörige δ-Wert der Fig. 14 entnommen; der entsprechende Frequenzwert bestimmt sich dann zu:

$$f = v_{\text{bieg}} \cdot \frac{\delta}{\pi d} \cdot \tag{14}$$

Bereits in Fig. 11 sind einige theoretisch berechnete Werte, durch Kreise (○) bezeichnet, eingetragen. Trägt man die Geschwindigkeit als Funktion des Produktes $f \cdot d$ auf, so erhält man gemäß Formel (14) für beliebige Plattendicke eine einzige Kurve; dementsprechend sind die Werte für die Platten L, M, N in Fig. 18 dargestellt.

Da stets Z_2 kleiner als 1 ist, so sieht man aus Fig. 13, daß auch σ und $\sqrt{\sigma}$ kleiner als 1 bleibt, d. h. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Biegungswellen kann nach Gleichung (13) nie den vollen Wert der Transversalwellen $v_{\text{trans}} = \sqrt{A/\varrho}$ erreichen, was durch die Versuche bestätigt wurde.

Wie die Fig. 9, 17 und 18 zeigen, besteht bei sämtlichen untersuchten Platten eine sehr gute Übereinstimmung der beobachteten Werte mit den theoretisch berechneten.

Zusammenfassung.

Es wird der Übergang von Biegungswellen und Transversalwellen untersucht. Reine Biegungswellen können auftreten, sofern die Dicke der Platte klein ist gegen die Wellenlänge; die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der reinen Biegungswellen ist proportional der Wurzel aus der Frequenz. Im allseitig unendlich ausgedehnten Medium dagegen erhält man reine Transversalwellen mit konstanter Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

Durch Versuche mit stehenden Querschwingungen an piezoelektrisch angeregten, streifenförmigen Quarzplatten ließ sich zeigen, daß sich die zunächst gemäß der Beziehung $v^2 \sim f$ veränderliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit immer mehr dem konstanten Wert für Transversalwellen $v = \sqrt{A/\varrho}$ nähert, je höher die Ordnungszahl der Biegungsschwingungen ist, d. h. je kleiner das Verhältnis λ/d wird.

Im folgenden Teil konnte in einer von Herrn Prof. Dr. E. Madelung aufgestellten Theorie dieses Verhalten der Fortpflanzungsgeschwindigkeit aus allgemeinen Ansätzen der Elastizitätstheorie unter Berücksichtigung der maßgebenden Grenzbedingungen hergeleitet werden.

Die nach der aufgestellten Theorie durch Einsetzen der maßgebenden Konstanten für die Quarzplatten berechneten Fortpflanzungsgeschwindigkeiten von Biegungswellen stimmen mit den experimentellen Ergebnissen sehr gut überein.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Sommersemester 1928 bis Wintersemester 1929/30 auf Anregung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Wachsmuth im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M. ausgeführt. Ich spreche Herrn Geheimrat Wachsmuth für die Anregung und dauernde Förderung der Arbeit meinen ergebensten Dank aus. Ferner möchte ich Herrn Prof. Dr. E. Madelung für sein Interesse an den Versuchen und insbesondere für die Aufstellung der Theorie und Beratung bei der Auswertung der Ergebnisse meinen herzlichsten Dank sagen. Ebenso herzlich danke ich Herrn Privatdozent Dr. E. Mauz für viele Ratschläge und seine stete Hilfsbereitschaft.

Außer den Hilfsmitteln des Instituts standen mir Meßinstrumente der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, eine Senderöhre der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und ein Präzisionsglimmerkondensator der Helmholtzgesellschaft in dankenswerter Weise zur Verfügung. Die Beschaffung der Quarzplatten erfolgte aus dem Forschungsfond des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.

Berechnung der natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie*.

Von **V. Weisskopf** in Göttingen und **E. Wigner** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1930.)

Es werden die Diracschen Gleichungen der Wechselwirkung zwischen Atom und Strahlung in einer von der üblichen verschiedenen Art näherungsweise gelöst. Die Lösungen gelten während der ganzen Zeit, die für die Emission praktisch in Betracht kommt, mit der gleichen Näherung und liefern den Intensitätsverlauf in den Emissionslinien des Atoms.

I. In der klassischen Theorie ist die Zeitabhängigkeit eines Wellenzuges, den ein schwingender Oszillator aussendet, durch

$$\text{Const}\, e^{-\frac{1}{2}\gamma t} \cos 2\pi \nu_0 (t-\delta) \tag{1}$$

gegeben. Zerlegt man dies spektral, d. h. bestimmt man die Fourierkoeffizienten a_ν dieser Funktion, so erhält man für die Intensität $|a_\nu|^2$ des Lichtes mit der Frequenz ν, wenn man γ und $\nu - \nu_0$ gegen ν und ν_0 vernachlässigt,

$$J(\nu)\,d\nu = |a_\nu|^2\,d\nu = \frac{\text{Const}\,d\nu}{(\frac{1}{2}\gamma)^2 + 4\pi^2(\nu-\nu_0)^2}. \tag{2}$$

Die ältere Quantentheorie übernahm im wesentlichen die Formel (2) der klassischen Theorie des Oszillators, das Problem war nur die Bestimmung der Konstante γ, also der doppelten Halbwertsbreite $\gamma/2\pi$.

Entstehe die betrachtete Linie durch den Übergang vom Zustand A in den Zustand B. Die Lebensdauer τ_A des Zustandes A ist der reziproke Wert der Summe γ^A der Übergangswahrscheinlichkeiten $\gamma_B^A, \gamma_C^A, \ldots$ aller Linien, die von A ausgehen:

$$\tau_A = \frac{1}{\gamma^A} = \frac{1}{\sum_K \gamma_K^A}. \tag{2a}$$

Nun gibt natürlich τ_A ein Höchstmaß für die Kohärenzlänge aller aus A ausgehenden Linien, so daß die Halbwertsbreite dieser — abgesehen von einem Zahlenfaktor — mindestens $\gamma^A = \sum_K \gamma_K^A$ ist. Ist die betrachtete Linie eine Resonanzlinie, d. h. kann A durch spontane Ausstrahlung nur in B übergehen, so ist $\gamma^A = \gamma_B^A$ die minimale Halbwertsbreite — wieder

---

* Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 710, 1927.

abgesehen von einem Zahlenfaktor — und (2) zeigt, daß es für einen klassischen Oszillator auch die wirkliche Halbwertsbreite ist, d. h. das Licht eines Oszillators ist so monochromatisch, wie es bei der Abklingungszeit $1/\gamma$ nur sein kann. Deshalb liegt es nahe*, dies für alle Linien anzunehmen und an Stelle der klassischen Größe γ in (2) das Reziproke der quantentheoretischen mittleren Lebensdauer τ_A, also γ^A einzusetzen. Man erhält

$$J(\nu)\,d\nu = \frac{\gamma^A\,d\nu}{(\frac{1}{2}\gamma^A)^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_B^A)^2}, \tag{3}$$

wo die Konstante im Zähler zu γ^A bestimmt wurde, damit das Integral von (3) über alle Frequenzen 1 ergebe. (3) bedeutet also unmittelbar die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Frequenz des emittierten Lichtquants zwischen den Grenzen ν und $\nu + d\nu$ liege.

Nach dieser Vorstellung — sie steht mit unseren Rechnungen nicht im Einklang — sind alle von einem Niveau ausgehenden Linien gleich breit, und zwar so schmal, wie sie bei der endlichen Länge τ_A des Wellenzuges nur sein können.

Eine andere Vorstellung von der Breite der Linien ergibt sich**, wenn man an der strengen Gültigkeit der Beziehung $E = h\nu$ zwischen Energie E und Frequenz ν des ausgestrahlten Lichtes festhält. Diese enthält — wie hier gleich bemerkt wurde — in allen Fällen, auf die sich unsere Rechnungen beziehen, dieselben Resultate, die man auf Grund der Diracschen Theorie erhält. Diese Vorstellung führt auf Grund der endlichen Breite aller Linien zu der Annahme, daß auch die Energieniveaus nicht unendlich scharf sein können, daß in der Energieskale nicht einzelne mathematische Punkte endliche Wahrscheinlichkeiten haben, während die dazwischenliegenden Punkte unmöglich sind. Wenn das Atom im Zustand Q ist, so soll vielmehr die Wahrscheinlichkeit, daß seine Energie zwischen E und $E + \Delta E$ liegt, durch

$$W(E)\,\Delta E = \frac{\gamma^Q}{h}\,\frac{\Delta E}{\left(\frac{1}{4}\gamma^Q\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2}(E - E_Q)^2} \tag{4}$$

gegeben sein. Diese Wahrscheinlichkeit hat zwar für $E = E_Q$ ein steiles Maximum (was ein scharfes Niveau mit der Energie E_Q vortäuscht), hat

---

* W. Pauli jr., Geiger-Scheels Handb. d. Phys. **23**, 68.

** P. Ehrenfest, Naturwissensch. **11**, 543, 1923. Verwandte Vorstellungen liegen auch bei den Arbeiten von R. Becker, ZS. f. Phys. **27**, 173, 1924 und C. C. Slater, Phys. Rev. **25**, 395, 1925, die von der Bohr-Kramers-Slaterschen Theorie ausgehen, zugrunde. Die letzte enthält schon dieselbe Formel für die Linienbreite, die wir erhalten. Siehe auch L. Landau, ZS. f. Phys. **45**, 340, 1927, insbesondere die letzten Seiten.

aber doch eine endliche Breite $h\gamma_Q/2\pi$, die nur für Zustände, die selber nicht strahlen — z. B. für den Grundzustand — Null, ist. Diese sind also auch nach dieser Auffassung absolut scharf, während alle anderen eine endliche Breite besitzen. Bildet ein solches absolut scharfes Niveau den unteren Zustand einer Linie, so ist die Breite dieser durch den oberen Zustand allein gegeben, so daß (3) gültig bleibt. Ist dagegen auch der untere Zustand nicht stabil, so ist die Linie breiter als sie nach (3) wäre.

Betrachten wir jetzt ein Atom im Zustand Q. Die Wahrscheinlichkeit, daß es im nächsten Zeitelement dt etwa in den Zustand U übergehe, ist durch $\gamma_U^Q dt$ gegeben. Die relative Wahrscheinlichkeit, daß seine Energie dann zwischen E' und $E' + \Delta E'$ liege, soll, unabhängig davon, ob seine Energie E vor dem Übergang mehr oder weniger genau E_Q war, durch das statistische Gewicht der Energie E'

$$W(E')\,\Delta E' = \frac{\gamma^U}{h}\,\frac{\Delta E'}{\left(\frac{1}{2}\gamma^U\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2}(E'-E_U)^2} \tag{4a}$$

bestimmt sein. Im ganzen ist also die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom, das im Zustand Q ist und die Energie E hat, im Zeitelement dt in den Zustand U derart übergehe, daß seine Energie dort zwischen E' und $E' + \Delta E'$ liegt:

$$S_{UE'}^{QE}\,\Delta E'\,\Delta t = \frac{\gamma^U\gamma_U^Q}{h}\,\frac{\Delta E'\Delta t}{\left(\frac{1}{2}\gamma^U\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2}(E'-E_U)^2}. \tag{5}$$

Die Konstante ist wieder so bestimmt, daß das Integral über E' von (5) $\gamma_U^Q \cdot dt$ ergebe. Durch das statistische Gesetz (5) ist das Verhalten des Systems vollkommen bestimmt.

Insbesondere folgt aus (5) für das Atom, daß es seinen Zustand nach dem radioaktiven Gesetz verändert: die Anzahl n_Q der Atome im Zustand Q gehorcht der Differentialgleichung

$$\frac{dn_Q}{dt} = \sum_P \gamma_Q^P n_P - \sum_U \gamma_U^Q n_Q. \tag{6}$$

Auf einem etwas anderen Wege, als wir es hier tun werden, haben schon F. Bloch und L. Landau* gezeigt, daß (6) aus der Diracschen Theroie folgt.

Die Aussage von (5) über die Energie des Atoms nach dem Sprung ist dagegen in der Quantenmechanik sinnlos, weil sie nach der Ungenauig-

* L. Landau, ZS. f. Phys. **45**, 340, 1927; F. Bloch, Phys. ZS. **29**, 58, 1928.

keitsrelation unbeobachbar ist. Dagegen ist die Frequenz des entstehenden Lichtquants beliebig genau meßbar.

Wir gehen jetzt zur Betrachtung der Farbenverteilung des bei dem Übergang $Q \longrightarrow U$ entstehenden Lichtes über. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Atom vor dem Sprung die Energie E, nach dem Sprung die Energie E' hatte, ist einfach durch das Produkt von (4) und (4a) gegeben:

$$\frac{\gamma^Q \gamma^U}{h^2} \frac{\Delta E \, \Delta E'}{\left[\left(\frac{1}{2}\gamma^Q\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2}(E - E_Q)^2\right]\left[\left(\frac{1}{2}\gamma^U\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2}(E' - E_U)^2\right]}.$$

Bei diesem Sprung wird ein Lichtquant mit der Frequenz $\nu = (E - E')/h$ emittiert. Daher erhält man für die Wahrscheinlichkeit, daß die Energie anfangs E und die Frequenz des emittierten Lichtquants ν sei, durch Elimination von E'

$$\frac{\gamma^Q \gamma^U}{h^2} \frac{\Delta E \, \Delta \nu'}{\left[\left(\frac{1}{2}\gamma^Q\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2}(E - E_Q)^2\right]\left[\left(\frac{1}{2}\gamma^U\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2}(E - h\nu - E_U)^2\right]}.$$

Integrieren wir dies noch nach E, so ergibt sich die gesamte Wahrscheinlichkeit für eine zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegende Frequenz des Lichtquants

$$\left.\begin{aligned} J(\nu)\,d\nu &= \frac{(\gamma^Q + \gamma^U)\,d\nu}{\left[\frac{1}{2}(\gamma^Q + \gamma^U)\right]^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_U^Q)^2}, \\ \nu_U^Q &= \frac{E_Q - E_U}{h}, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wo also ebenso wie in der entsprechenden Slaterschen Formel an Stelle des γ der klassischen Formel (2) nicht wie in (3) die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem oberen Zustand allein, sondern die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten aller Linien, die entweder vom oberen oder vom unteren Zustand ausgehen, steht.

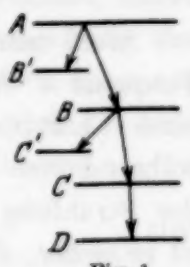


Fig. 1

Daß die Gestalt der Linie wieder durch die klassische Formel gegeben ist, beruht darauf, daß die „Faltung" zweier Wahrscheinlichkeitsverteilungen $W_1 = a_1/\pi\,(a_1^2 + x^2)$ und $W_2 = a_2/\pi\,(a_2^2 + x^2)$ wieder eine Wahrscheinlichkeitsverteilung dieser Form $W = (a_1 + a_2)/\pi\,[(a_1 + a_2)^2 + x^2]$ liefert. (Die Halbwertsbreite der gefalteten Funktion ist die Summe der Halbwertsbreiten der beiden zu faltenden!)

Betrachten wir noch einen ziemlich komplizierten Übergang (Fig. 1). Das Atom geht von A mit der Wahrscheinlichkeit $\gamma_{B'}^A/\gamma^A$ nach B', mit

der Wahrscheinlichkeit $\gamma_B^A/\gamma^A \cdot \gamma_{C'}^B/\gamma^B$ über B nach C' und schließlich mit der Wahrscheinlichkeit $\gamma_B^A/\gamma^A \cdot \gamma_C^B/\gamma^B \cdot \gamma_D^C/\gamma^C = \gamma_B^A \gamma_C^B/\gamma^A \gamma^B$ über B und C nach D. Wird z. B. der letzte Weg gewählt, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Energie anfangs E, in den Zwischenstadien bei B und C dagegen E' und E'' gewesen sein soll:

$$W(E, E', E'')\,\Delta E\,\Delta E'\,\Delta E'' = \frac{\gamma^A}{h}\,\frac{\Delta E}{\left(\frac{1}{2}\gamma^A\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2}(E - E_A)^2}$$

$$\cdot\frac{\gamma^B}{h}\,\frac{\Delta E'}{\left(\frac{1}{2}\gamma^B\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h}(E' - E_B)^2}\cdot\frac{\gamma^C}{h}\,\frac{\Delta E''}{\left(\frac{1}{2}\gamma^C\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2}(E'' - E_C)^2}, \tag{8}$$

und die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom, das vor langer Zeit im Zustand A war, nacheinander drei Lichtquanten mit den Frequenzen $\nu = (E - E')/h \approx \nu_B^A$; $\nu' = (E' - E'')/h \approx \nu_C^B$; $\nu'' = (E'' - E_D)/h = \nu_D^C$ emittiert haben soll, ist das Produkt von (8) mit $\gamma_B^A \gamma_C^B/\gamma^A \gamma^B$, also

$$J(\nu, \nu', \nu'')\,d\nu, d\nu', d\nu''$$

$$= \frac{\gamma_B^A\,d\nu}{(\frac{1}{2}\gamma^A)^2 + 4\pi^2(\nu + \nu' + \nu'' - \nu_D^A)^2}\,\frac{\gamma_C^B\,d\nu'}{(\frac{1}{2}\gamma^B)^2 + 4\pi^2(\nu' + \nu'' - \nu_D^B)^2}\,\frac{\gamma^C\,d\nu''}{(\frac{1}{2}\gamma^C)^2 + 4\pi^2(\nu'' - \nu_D^C)^2}. \tag{9}$$

Ebenso ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Lichtquanten mit den Frequenzen $\nu \approx \nu_B^A$ und $\nu' \approx \nu_{C'}^B$ entstanden sein sollen, zu

$$J(\nu, \nu')\,d\nu\,d\nu' = \frac{\gamma_B^A\,d\nu}{(\frac{1}{2}\gamma^A)^2 + 4\pi^2(\nu + \nu' - \nu_{C'}^A)^2}\cdot\frac{\gamma_{C'}^B\,d\nu'}{(\frac{1}{2}\gamma^B)^2 + 4\pi^2(\nu' - \nu_{C'}^B)}, \tag{9a}$$

oder schließlich für ein Lichtquant mit der Frequenz $\nu \approx \nu_{B'}^A$

$$J(\nu)\,d\nu = \frac{\gamma_{B'}^A\,d\nu}{(\frac{1}{2}\gamma^A)^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_{B'}^A)^2}. \tag{9b}$$

Weiß man also, daß ein angeregtes Atom ein Lichtquant mit der Frequenz $\nu'' \approx \nu_D^C$ ausgestrahlt hat, so ist auch das Vorhandensein je eines Lichtquants mit den Frequenzen $\nu' \approx \nu_C^B$ und $\nu \approx \nu_B^A$ sicher, während man das Vorhandensein eines Lichtquants $\approx \nu_{C'}^B$ oder $\approx \nu_{B'}^A$ in der Strahlung dieses Atoms als ausgeschlossen erachten kann. Ebenso ist es sicher, daß, wenn etwa ein Quant mit der Frequenz $\nu \approx \nu_{B'}^A$ in der Strahlung eines Atoms gefunden wurde, dies das einzige Quant ist, das dieses Atom ausgestrahlt hat. Diesen statistischen Zusammenhang liefert auch die Bohr-Kramers-Slatersche Theorie.

Es besteht aber nach der Diracschen Theorie auch ein statistischer Zusammenhang zwischen den Farben der Lichtquanten, die nacheinander

ausgestrahlt werden, so daß man aus der Kenntnis der Abweichung der Farbe des ersten Lichtquants von der mittleren Farbe der ersten Linie einen statistischen Schluß auf die Abweichungen der Frequenzen der nachher emittierten Quanten von den mittleren Frequenzen der entsprechenden Linien ziehen kann. Während dieser Zusammenhang aus dem Ehrenfestschen Bilde sofort ersichtlich ist, ist er der Bohr-Kramers-Slaterschen Theorie natürlich fremd.

Daß die Abweichungen der Frequenzen ν und ν' von den entsprechenden mittleren Frequenzen ν_B^A und $\nu_{C'}^B$ voneinander nicht statistisch unabhängig sein können, geht schon daraus hervor, daß sich (9a) nicht als Produkt je einer Funktion von ν und ν' schreiben läßt. Ist insbesondere γ_B^A und $\gamma_{B'}^A$ sehr klein, so ist das A-Niveau fast scharf. Da weiter das Niveau C' ganz scharf ist, darf, wie (9a) zeigt, die Summe der beiden Frequenzen $\nu + \nu'$ nur sehr geringe Abweichungen von $\nu_{C'}^A = E_A - E_{C'}/h$ zeigen, weil $\gamma^A = \gamma_B^A + \gamma_{B'}^A$ sehr klein ist, während die einzelnen Frequenzen ν und ν' nach (7) bei großem γ^B stark um ihre mittleren Werte streuen können.

Dieser Wahrscheinlichkeitszusammenhang nacheinander ausgestrahlter Frequenzen, wie auch die Tatsache, daß eine Linie auch durch die aus ihrem unteren Niveau ausgehenden Linien verbreitet wird, läßt sich qualitativ auch ganz ohne Rechnung aus den Grundvorstellungen der Diracschen Theorie folgern. Während die erstere Erscheinung, obwohl prinzipiell durchaus nicht unbeobachtbar, experimentell wohl kaum in Evidenz zu setzen ist, sollte die zweite doch einer direkten Prüfung zugänglich sein.

II. Wir wollen nunmehr zur Ableitung der bisher besprochenen Ergebnisse mit Hilfe der Diracschen Theorie* schreiten.

Dirac betrachtet einen Hohlraum, in dem sich außer der Strahlung noch ein Atom befindet. Den Kern dieses Atoms kann man sich der Einfachheit halber an irgendeiner Stelle, etwa in der Mitte des Hohlraumes, fixiert denken. Man geht am besten von einer klassischen Beschreibung des elektromagnetischen Feldes mit Hilfe eines Vektorpotentials $\mathfrak{A}(x, y, z, t)$ aus, dessen zugehöriges skalares Potential verschwindet, so daß die Ausdrücke für die Feldstärken in der dreidimensionalen Schreibweise

$$\mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}; \quad \mathfrak{E} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} \tag{10}$$

lauten. Die Maxwellschen Gleichungen für $\mathfrak{A}$ sind

$$\Delta \mathfrak{A} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{A}}{\partial t^2}; \quad \operatorname{div} \mathfrak{A} = 0. \tag{10a}$$

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 710, 1927.

Man kann bekanntlich jedes Feld im Hohlraum aus stehenden Schwingungen aufgebaut denken, die Gleichung für die ϱ-te stehende Schwingung ist, wenn wir ihre Frequenz mit ν_ϱ bezeichnen.

$$\left.\begin{aligned} \Delta \mathfrak{A}_\varrho(x, y, z) &= -\frac{4\pi^2 \nu_\varrho^2}{c^2} \mathfrak{A}_\varrho(x, y, z); \\ \operatorname{div} \mathfrak{A}_\varrho &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

wo wir noch $\nu_1 \leqq \nu_2 \leqq \nu_3 \leqq \ldots$ annehmen wollen.

Dirac beschreibt den Zustand des Systems Atom + Strahlungsfeld mit einer Wellenfunktion

$$\psi(Q, N_1, N_2, \ldots, N_\varrho, \ldots),$$

worin Q einen stationären Zustand des Atoms allein mit der Energie E_Q, die $N_1 N_2 \ldots N_\varrho \ldots$ die Besetzungszahlen der ersten, zweiten ... ϱ-ten Hohlraumeigenschwingung bedeuten. Daher ist

$$|\psi(Q, N_1, N_2, \ldots, N_\varrho, \ldots)|^2$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Atom im Zustand Q sei, während gleichzeitig in der ersten Hohlraumschwingung N_1 Lichtquanten, in der zweiten $N_2 \ldots$, in der ϱ-ten N_ϱ Lichtquanten seien. Wäre keine Wechselwirkung zwischen Atom und Strahlung vorhanden, so wäre der Hamiltonsche Operator einfach das Multiplizieren mit $E_Q + h(\nu_1 N_1 + \nu_2 N_2 + \ldots \nu_\varrho N_\varrho \ldots)$ und wir hätten eine Schrödingergleichung

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = H_0 \psi = [E_Q + h(\nu_1 N_1 + \nu_2 N_2 + \ldots)] \psi(Q, N_1, N_2, \ldots).$$

In Wirklichkeit kommt noch eine Wechselwirkung hinzu, so daß man unter Vernachlässigung relativistischer Glieder

$$\begin{aligned} \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi(Q, N_1, N_2, \ldots, N_\varrho \ldots)}{\partial t} H\psi &= (E_Q + h \sum_\varrho \nu_\varrho N_\varrho) \psi \\ &+ \sum_\varrho \sum_U w_{QU}^{(\varrho)} \left[\sqrt{N_\varrho + 1}\, \psi(U, N_1, N_2, \ldots, N_\varrho + 1, \ldots)\right. \\ &\left. + \sqrt{N_\varrho}\, \psi(U, N_1, N_2, \ldots, N_\varrho - 1 \ldots)\right] \end{aligned} \tag{12}$$

erhält. Dabei sind die $w_{QU}^{(\varrho)}$ durch

$$\begin{aligned} w_{QU}^{(\varrho)} = w_{UQ}^{(\varrho)*} = \sqrt{\frac{h}{2\pi \nu_\varrho}} \int \sum_x \frac{he}{2\pi i m} u_Q^* \Big[&\mathfrak{A}_{\varrho x}(x_x, y_x, z_x) \frac{\partial u_U}{\partial x_x} \\ &+ \mathfrak{A}_{\varrho y}(x_x, y_x, z_x) \frac{\partial u_U}{\partial y_x} + \mathfrak{A}_{\varrho z}(x_x, y_x, z_x) \frac{\partial u_U}{\partial z_x} \Big] d\tau \end{aligned} \tag{12a}$$

definiert. Hier sind wieder u_Q bzw. u_U die zum stationären Zustand Q bzw. U des Atoms gehörigen Eigenfunktionen im Konfigurationsraum, e und m Ladung und Masse des Elektrons, $A_{\varrho x}$, $A_{\varrho y}$, $A_{\varrho z}$ die Komponenten des Vektorpotentials A_ϱ der ϱ-ten Hohlraumschwingung, so normiert, daß

$$\int\int\int [\mathfrak{A}_{\varrho x}(x, y, z)^2 + \mathfrak{A}_{\varrho y}(x, y, z)^2 + \mathfrak{A}_{\varrho z}(x, y, z)^2]\, dx\, dy\, dz = 1 \quad (12\,\mathrm{b})$$

sei. Die Summation in (12) über U und ϱ ist über alle stationären Zustände bzw. über alle Hohlraumschwingungen zu erstrecken. In (12a) sind $x_\varkappa y_\varkappa z_\varkappa$ die Cartesischen Koordinaten des $\varkappa$-ten Elektrons und es ist über alle Elektronen zu summieren. Die Integration ist in (12a) über den ganzen Konfigurationsraum des Atoms, in (12b) über den Hohlraum zu erstrecken. Die Gleichung (12) zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes sich direkt nur durch jene Zustände ändert, in denen eine einzige Hohlraumschwingung um ein einziges Lichtquant stärker oder schwächer besetzt ist als im betrachteten Zustand.

In allen unseren Rechnungen werden wir von einem Anfangszustand ausgehen, in dem das Atom in einem angeregten Zustand A ist, der Hohlraum dagegen leer; die Wellenfunktion ψ_t ist daher zur Zeit $t = 0$

$$\left.\begin{aligned} \psi_0(Q, N_1, N_2, \ldots) &= 1, \quad \text{für } Q = A, N_1 = N_2 = \cdots = 0 \\ \psi_0(Q, N_1, N_2, \ldots) &= 0 \text{ sonst.} \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Weiter nehmen wir an, daß auch für spätere Zeiten die Wahrscheinlichkeit jener Zustände, in denen ein Lichtquant da ist, obwohl das Atom seinen Zustand A nicht verlassen hat, oder das Atom zwar in einen anderen Zustand B übergegangen ist, aber kein Lichtquant mit der ungefähren Frequenz $h\nu \approx E_A - E_B$ entstanden ist, exakt Null ist. Da die Wahrscheinlichkeit dieser Zustände immerfort unter einer sehr niedrigen Grenze liegt, können sie den Ausstrahlungsmechanismus nur dadurch wesentlich beeinflussen, daß über sie Zustände entstehen können, die direkt nicht erreichbar sind. Im Falle einer einfachen Resonanzlinie $A \longrightarrow B$ z. B. können auf diese Weise anstatt des einen Lichtquants $h\nu \approx E_A - E_B$ zwei Lichtquanten entstehen, deren Energien in Summe $\approx E_A - E_B$ ist*.

Was wir vernachlässigen, wenn wir die Wellenfunktion an den vorher erwähnten Stellen Null setzen, sind also im wesentlichen die Prozesse, die zu solchem „abnormen" Licht führen.

---

* Den umgekehrten Prozeß dieser Übergänge erwähnt M. Göppert, Naturwissensch. 17, 932, 1929, in einer vor kurzem erschienenen Note.

III. Im Falle einer Resonanzlinie $A \rightarrow B$ hat unsere Annahme zur Folge, daß ψ nur an den Stellen

$$\left.\begin{aligned} &Q = A, \quad N_1 = N_2 = \cdots - N_\varrho = \cdots = 0, \\ &Q = B, \quad N_1 = N_2 = \cdots = N_{\varrho-1}, = N_{\varrho+1} \cdots = 0, \quad N_\varrho = 1, \\ &\text{für} \qquad E_A - E_B - h\varepsilon < h\nu_\varrho < E_A - E_B + h\varepsilon \end{aligned}\right\} \quad (*)$$

von Null verschieden ist. Den Wert von ψ an der ersten Stelle bezeichnen wir mit a, die Werte an den in der zweiten Zeile angedeuteten Stellen mit b_ϱ. Das $h\varepsilon$, um das sich die Energie der ausgestrahlten Lichtquanten von der Energiedifferenz $E_A - E_B$ des Sprunges höchstens unterscheiden darf, wählen wir jedenfalls klein gegen $E_A - E_B$, aber doch so groß, daß die b_ϱ am Rande des erlaubten Bereiches schon sehr klein sein sollen.

Die Gleichung (12) lautet nunmehr (wir setzen $E_A = 0$, $E_B = -h\nu_B^A$)

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial a}{\partial t} = \sum_\varrho w_{AB}^{(\varrho)} b_\varrho, \tag{14a}$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial b_\varrho}{\partial t} = h(\nu_\varrho - \nu_B^A)\, b_\varrho + w_{BA}^{(\varrho)} a. \tag{14b}$$

Für die Anregungswahrscheinlichkeit $|a|^2$ des oberen Zustandes ist von vornherein ein exponentieller Abfall zu erwarten. Wir versuchen daher den Ansatz

$$a = e^{-2\pi\Gamma t}. \tag{15a}$$

Aus (14b) kann man dann — es ist ja eine inhomogene lineare Differentialgleichung ersten Grades — die b_ϱ berechnen. Bestimmt man die Integrationskonstanten so, daß sie für $t = 0$ verschwinden sollen, so ergibt sich

$$b_\varrho = \frac{w_{BA}^{(\varrho)}}{h}\,\frac{e^{-2\pi\Gamma t} - e^{2\pi i\left(\nu_\varrho - \nu_B^A\right)t}}{i\Gamma + \nu_B^A - \nu_\varrho}. \tag{15b}$$

Damit ist (14b) befriedigt und wir müssen nur noch verifizieren, daß auch (14a) erfüllt ist. Zu diesem Zwecke müssen wir die Summe

$$\sum_\varrho w_{AB}^{(\varrho)} b_\varrho = \sum_\varrho \frac{|w_{AB}^{(\varrho)}|^2}{h}\,\frac{e^{-2\pi\Gamma t} - e^{2\pi i\left(\nu_\varrho - \nu_B^A\right)t}}{i\Gamma + \nu_B^A - \nu_\varrho} \tag{16}$$

berechnen. Die beiden Größen Γ und ν_B^A, die in (16) vorkommen, sind ganz verschiedener Größenordnung: in allen vorkommenden Fällen ist die Frequenz der Linie ν_B^A mehrere Millionen Male größer als die reziproke

Abklingungszeit, was ja Γ im wesentlichen ist. Wir wollen anstatt (16) sogleich die etwas allgemeinere Summe über

$$\sum_{\nu_\varrho=\nu_B^A-\varepsilon}^{\nu_\varrho=\nu_B^A+\varepsilon} \frac{|w_{AB}^{(\varrho)}|^2}{h} \frac{e^{-2\pi\Gamma t}-e^{2\pi i\left(\nu_\varrho-\nu_B^A\right)t}}{x+iy-\nu_\varrho} \tag{16a}$$

berechnen, weil wir das Resultat später doch brauchen werden. Dabei sind x und y reell, y ebenso wie Γ in (16a) sehr klein gegen ν_B^A, nur x nicht mehr genau, sondern nur bis auf eine Größe von der Ordnung von y gleich ν_B^A.

Wenn der Hohlraum sehr groß ist, liegen die Frequenzen ν_ϱ sehr dicht, so daß man die Summe (16a) durch das Integral

$$\int_{\nu_B^A-\varepsilon}^{\nu_B^A+\varepsilon} F_{AB}(\nu)\,\frac{e^{-2\pi\Gamma t}-e^{2\pi i\left(\nu-\nu_B^A\right)t}}{x+iy-\nu}\,d\nu \tag{17}$$

ersetzen kann. Hierin bedeutet $F_{AB}(\nu)\,d\nu$ die Summe über ϱ

$$F_{AB}(\nu)\,d\nu=\frac{1}{h}\sum_{\nu_\varrho=\nu}^{\nu_\varrho=\nu+d\nu}|w_{AB}^{(\varrho)}|^2. \tag{17a}$$

Sie bei enthält sehr großem Hohlraum selbst bei kleinem $d\nu$ schon sehr viele Glieder und ist dann eine stetige, nur langsam veränderliche Funktion von ν.

Der Absolutwert des Nenners von (17) hat für $\nu=x$ ein scharfes Minimum; schon für $\nu=x+ky$ wird er etwa k-mal größer. Da aber y, wie aus (16a) zu ersehen ist, das $1/4\pi$-fache der Übergangswahrscheinlichkeit sein wird und so mehrere Millionen Male kleiner als die Frequenz der ausgestrahlten Linie ist, bedeutet dies prozentisch eine sehr geringe Änderung von ν, also auch von $F_{AB}(\nu)$. Wir können daher in (17) mit hinreichender Genauigkeit $F_{AB}(\nu)$ durch $F_{AB}(x)$ ersetzen und dies vor das Integralzeichen ziehen. Wir haben also $F_{AB}(\nu)$ in der ganzen Linie durch seinen Wert in der Linienmitte ersetzt, und erhalten für (17)

$$F_{AB}(x)\int_{\nu_B^A-\varepsilon}^{\nu_B^A+\varepsilon}\left(e^{-2\pi\Gamma t}-e^{2\pi i\left(\nu-\nu_B^A\right)t}\right)\frac{d\nu}{x+iy-\nu}. \tag{18}$$

Das Integral über das zweite Glied darf man von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken, da es konvergent ist und doch nur die Gegend bei x wesentlich dazu beitragen wird. Für $t>0$ darf man die Integration sogar um die obere komplexe Halbebene ganz herumführen, weil der Integrand an der äußeren

Berandung dieser hinreichend stark verschwindet. Man erhält so für das Integral des zweiten Gliedes

$$2\pi i F_{AB}(x)\, e^{2\pi i\left(x+iy-\nu_B^A\right)t},$$

weil die einzige Singularität bei $\nu x + iy$ liegt. Das erste Glied in (18) kann man sogar unbestimmt integrieren, es ergibt, wenn man die Grenzen einsetzt:

$$-F_{AB}(x)\, e^{-2\pi\Gamma t} \ln \frac{x-\nu_B^A+iy-\varepsilon}{x-\nu_B^A+iy+\varepsilon}.$$

Wenn man, um die Bedingung zu erfüllen, daß b_ϱ am Rande des erlaubten Gebietes klein ist, ε groß gegen y, also auch gegen $x-\nu_B^A$, annimmt, wird dies

$$-i\pi F_{AB}(x)\, e^{-2\pi\Gamma t}.$$

Das ganze Integral, oder die mit ihr gleichwertige Summe (16a) wird also, wenn wir noch der sogleich abzuleitenden Formel (20) den Wert der Größe $F_{AB}(x)$ entnehmen:

$$\sum_{\nu_\varrho=\nu_B^A-\varepsilon}^{\nu_B^A+\varepsilon} \frac{|w_{AB}^\varrho|^2}{h}\, \frac{e^{-2\pi\Gamma t}-e^{2\pi i\left(\nu_\varrho-\nu_B^A\right)t}}{iy+x-\nu_\varrho} = \varkappa_{AB} i\pi x \left(2\, e^{2\pi i\left(x+iy-\nu_B^A\right)t}-e^{-2\pi\Gamma t}\right). \tag{18}$$

In unserem Falle ist x genau ν_B^A und $y=\Gamma$. Für die Summe (16) ergibt sich daher

$$\sum_\varrho w_{AB}^{(\varrho)}\, b_\varrho = \varkappa_{AB} i\pi\, \nu_B^A e^{-2\pi\Gamma t}.$$

Dies ist die rechte Seite von (14a); sie ist, wenn man

$$\Gamma = \pi \varkappa_{AB} \nu_B^A / h \tag{18a}$$

setzt, mit der linken tatsächlich identisch, womit der Beweis für die Richtigkeit der Lösung (15) erbracht ist.

Unsere Rechnung soll bis zu Zeiten in der Größenordnung ν_B^A/Γ^2 richtig sein, also für den ganzen Emissionsakt. Unsere Vernachlässigungen* gehen

* Natürlich gilt dies nicht von der Annahme, daß im Laufe der ganzen Zeit nur die Zustände (*) vorhanden sind, deren Bedeutung gar nicht so einfach zu übersehen ist. Zieht man insbesondere noch alle Zustände, in denen das Atom in B übergegangen und dafür ein beliebiges Lichtquant entstanden ist, mit in Betracht, läßt man also ε unendlich werden, so ändert sich die Rechnung ziemlich weitgehend, weil das Integral (17) mit dem $F_{AB}(\nu)$ aus (20) zunächst divergiert. Berücksichtigt man aber, daß (20) nur so lange $c/\nu > D$

lediglich darauf hinaus, daß wir Γ gegen ν_B^A als klein vorausgesetzt haben: die gewonnenen Formeln können als die ersten Glieder einer Potenzreihenentwicklung nach Γ/ν_B^A angesehen werden. Da Γ/ν_B^A sehr klein ist, werden sie mit für alle Zwecke hinreichender Genauigkeit gelten.

Wir müssen auch noch $F_{AB}(\nu)$ berechnen. Betrachten wir zuerst die Integrale $w_{AB}^{(\varrho)}$ in (12a). Ist die Wellenlänge c/ν_ϱ der ϱ-ten Hohlraumschwingung größer als die Abmessung D des Atoms (was für die Linienmitte immer zutrifft), so ist $\mathfrak{A}$ überall, wo u_A und u_B noch wesentliche Werte haben, gleich groß, etwa so groß wie im Mittelpunkt $x_0 y_0 z_0$ des Atoms. Wir können daher in (12a) $\mathfrak{A}(x_\varkappa y_\varkappa z_\varkappa)$ durch $\mathfrak{A}(x_0 y_0 z_0)$ ersetzen und dies vor das Integralzeichen herausziehen. Dadurch geht (12a) in

$$w_{AB}^{(\varrho)} = \sqrt{\frac{h}{2\pi\nu_\varrho}}\,\frac{e}{m}\left(\mathfrak{A}_{\varrho x}(x_0, y_0, z_0)\,X_{AB} + \mathfrak{A}_{\varrho y}(x_0, y_0, z_0)\,Y_{AB} + \mathfrak{A}_{\varrho z}(x_0, y_0, z_0)\,Z_{AB}\right) \tag{19}$$

über, wo X_{AB}, Y_{AB}, Z_{AB} die AB-Koeffizienten der Heisenbergschen Matrizen für die x-, y-, z-Komponenten des Gesamtimpulses des Atoms

$$X_{AB} = \int u_A^* \frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial u_B}{\partial x_1} + \frac{\partial u_B}{\partial x_2} + \ldots \text{ usw.}\right) d\tau \tag{19a}$$

sind. Der mittlere Wert von $|w_{AB}^{(\varrho)}|^2$ ist

$$\overline{|w_{AB}^{(\varrho)}|^2} = \frac{h}{2\pi\nu_\varrho}\frac{e^2}{m^2}\left(\overline{\mathfrak{A}_{\varrho x}^2}|X_{AB}|^2 + \overline{\mathfrak{A}_{\varrho y}^2}|Y_{AB}|^2 + \overline{\mathfrak{A}_{\varrho z}^2}|Z_{AB}|^2\right), \tag{19b}$$

weil der Mittelwert der gemischten Glieder Null ist. Nach (12b) ist aber der Mittelwert $\overline{\mathfrak{A}_{\varrho x}^2} = \overline{\mathfrak{A}_{\varrho y}^2} = \overline{\mathfrak{A}_{\varrho z}^2} = \frac{1}{3}V$, wo V das Volumen des Hohlraumes ist, sodaß mit

$$|X_{AB}|^2 + |Y_{AB}|^2 + |Z_{AB}|^2 = |P_{AB}|^2,$$

$$|w_{AB}^{(\varrho)}|^2 = \frac{h e^2}{6\pi\nu_\varrho m^2 V}\left(|X_{AB}|^2 + |Y_{AB}|^2 + |Z_{AB}|^2\right) = \frac{h e^2 |P_{AB}|^2}{6\pi\nu_\varrho m^2 V} \tag{19c}$$

---

gilt und bei weiter wachsendem ν umgekehrt proportional zu diesem abfällt, so kann man die Rechnung — allerdings nur unter der Annahme, daß $\Gamma c/D\left(\nu_B^A\right)^2$ klein ist — noch ausführen. Man kommt dabei zum Resultat, daß Γ durch eine komplexe Zahl $\dot{\Gamma} + i\ddot{\Gamma}$ zu ersetzen ist, deren Realteil zwar unser Γ, deren Imaginärteil $\ddot{\Gamma}$ aber noch vom genaueren Verlauf der Funktion $F_{AB}(\nu)$ abhängig ist. Seine Größenordnung ist $\Gamma c/D\,\nu_B^A$, er ist also viel größer als Γ, wenn auch kleiner als ν_B^A. Die Abklingungszeit, der zeitliche Verlauf des Vorganges, wie auch die Gestalt und Breite der Linie bleiben also ungeändert, die Linie wird nur etwas verschoben und zwar um eine Frequenz von der Größenordnung $\Gamma c/D\,\nu_B^A$. (Zu demselben Resultat kommt P. A. M. Dirac, ZS. f. Phys. **44**, 585, 1927.) Außerdem wird die Dauer der Gültigkeit unserer Formeln etwas herabgesetzt, was aber praktisch noch belanglos ist.

wird. Die Anzahl der Glieder in (17a) ist nach der bekannten Jeansschen Formel $8\pi\nu^2 V d\nu/c^3$ und wir erhalten daher

$$F_{AB}(\nu) = \frac{4e^2}{3m^2c^3}|P_{AB}|^2\,\nu = \varkappa_{AB}\,\nu \text{ (für } c/\nu \gg D). \tag{20}$$

Aus (15a) ergibt sich $n_A = |a|^2$ zu $e^{-4\pi\Gamma t}$. Die Formel für die Abklingungskonstante γ ist also nach (18a)

$$\gamma = 4\pi\Gamma = \frac{4\pi^2\varkappa_{AB}\nu_B^A}{h} = \frac{16\pi^2e^2}{3m^2c^3h}|P_{AB}|^2\nu_B^A \tag{21}$$

in Übereinstimmung mit Dirac und Bloch.

Die Gleichungen (6) sind also tatsächlich befriedigt, und zwar unter unseren Voraussetzungen mit einer viel größeren Genauigkeit, als es eigentlich zu erwarten war. Um noch die Intensitätsverteilung $J(\nu)$ des emittierten Lichtes zu berechnen, gehen wir in (15b) zu $t = \infty$ über und summieren $|b_\varrho|^2$ über ϱ von ν_ϱ bis $\nu_\varrho = \nu + d\nu$. Mit Hilfe von (17a), (20) und (21) erhalten wir in der Tat

$$J(\nu)d\nu = \frac{1}{h}\frac{F_{AB}(\nu)d\nu}{\Gamma^2 + (\nu-\nu_B^A)^2} = \frac{\nu}{\nu_B^A}\frac{\gamma\,d\nu}{(\frac{1}{2}\gamma)^2 + 4\pi^2(\nu-\nu_B^A)^2}, \tag{22}$$

was für $\nu \approx \nu_B^A$ praktisch mit (3) gleichbedeutend ist.

Man kann die in den Gleichungen (15) gegebene Lösung, deren Richtigkeit wir nachträglich verifiziert haben, auch durch direkte Auflösung der Differentialgleichungen (14) erhalten. Da diese sich bloß auf die nächste Umgebung der Linie beschränken, kann man dort die Frequenzen ν_ϱ des Hohlraumes äquidistant $\nu_{\varrho+1} - \nu_\varrho = \Delta$ und auch $w = w_{AB}^{(\varrho)}$ unabhängig von ϱ annehmen. Vom physikalischen Standpunkt ist es ja klar, daß diese Voraussetzungen das Resultat nicht beeinträchtigen können. Wenn man noch ϱ von der Linienmitte aus zählt, d. h. $h\nu_\varrho = -E_B + \varrho\Delta$ setzt, so geht (14) in

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial a}{\partial t} = w\sum_\varrho b_\varrho; \quad \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial b_\varrho}{\partial t} = \varrho\Delta b_\varrho + wa \tag{14c}$$

über. Die stationären Lösungen dieses Gleichungssystems kann man aber leicht bestimmen, wenn man $a = \alpha e^{\frac{2\pi i}{h}Wt}$, $b_\varrho = \beta_\varrho e^{\frac{2\pi i}{h}Wt}$ in (14c) einsetzt:

$$W.\alpha = w\sum_\varrho \beta_\varrho, \quad W\beta_\varrho = \varrho.\Delta.\beta_\varrho + w\alpha.$$

Insbesondere ergeben die letzteren Gleichungen

$$\beta_\varrho = \frac{w\alpha}{W-\varrho\Delta}, \tag{†}$$

und dies in die erste eingesetzt:

$$W.\alpha = w^2\alpha\sum_\varrho\frac{1}{W-\varrho\Delta} = \frac{\pi w^2\alpha}{\Delta}\sum_\varrho\frac{1}{\frac{\pi W}{\Delta}-\pi\varrho} \approx \frac{\pi w^2\alpha}{\Delta}\operatorname{ctg}\frac{\pi W}{\Delta},$$

nach der bekannten Formel für die Partialbruchzerlegung des ctg. Die Gleichung für W ist transzendent; wenn man ihre rechte und linke Seite in bekannter Weise aufträgt, so sieht man, daß sie unendlich viele Wurzeln hat: je eine zwischen $n\Delta$ und $(n+1)\Delta$. Bezeichnen wir die zwischen $n\Delta$ und $(n+1)\Delta$ liegende Wurzel mit W_n, so können wir für die W_n, welche die Eigenwerte des Systems Atom + Hohlraum sind,

$$W_n = n\Delta + \Theta_n$$

setzen*, wo $0 < \Theta_n < \Delta$, also Θ_n bei genügend großem Hohlraum beliebig klein ist. Gehen wir mit diesem Ansatz in die Gleichung für W ein, so erhalten wir

$$n\Delta + \Theta_n = \frac{\pi w^2}{\Delta} \operatorname{ctg} \frac{\pi \Theta_n}{\Delta}.$$

Hierin können wir links das kleine Θ_n gegen $n\Theta$ vernachlässigen:

$$\pi\Theta = \Delta \operatorname{arcctg} \frac{\Delta}{\pi w^2} n\Delta; \quad W_n = \Delta\left(n + \frac{1}{\pi} \operatorname{arcctg} \frac{\Delta}{\pi w^2} n\Delta\right).$$

Damit haben wir die Perioden und die Eigenwerte der stationären Lösungen von (14c) berechnet. Die dazugehörigen Eigenvektoren sind durch (†) gegeben.

Aus den stationären Lösungen von (14) kann man aber jede Lösung von (14) zusammensetzen und diese Gleichungen vollkommen beherrschen. In dieser Weise ergeben sich die Formeln (15), die uns auch für kompliziertere Verhältnisse den unseres Erachtens richtigen Ansatz nahegelegt haben.

IV. Wir wollen jetzt den Fall der Fig. 2 durchrechnen. Die Betrachtung noch komplizierterer Fälle ergibt nichts Neues mehr und die Rechnung läßt sich in allen Fällen, in denen dieselbe Konfiguration nicht auf zwei oder verschiedenen Wegen erreichen läßt, ebenso durchführen, wie es hier geschehen wird. Ausgeschlossen bleiben dagegen jene Fälle, in denen das Atom entweder zweimal nacheinander Lichtquanten gleicher Frequenz (innerhalb der der Linienbreite!) emittiert oder in denen derselbe Atomzustand über mehrere verschiedene Wege durch Emission gleicher Lichtquanten in verschiedener Reihenfolge erreicht werden kann. Der erste Fall tritt z. B. in Fig. 1 ein, wenn $E_A - E_B = E_B - E_C$, oder wenn $E_A - E_B = E_C - E_D$ ist (nicht aber, wenn $E_A - E_{B'} = E_B - E_C$, weil diese nicht nacheinander, sondern entweder das eine oder das andere emittiert werden); der zweite Fall würde eintreten, wenn von B' ein Übergang nach C führen würde, und $E_A - E_{B'} = E_B - E_C$ wäre, weil C dann sowohl über B' wie auch über B von A erreicht werden könnte, beide Male durch Emission zweier gleicher Lichtquanten.

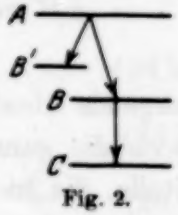


Fig. 2.

Die Voraussetzung, daß solche Koinzidenzen nicht auftreten, ist notwendig, um die Einflüsse, die die Bosestatistik für die Lichtquanten mit

* Auf diesen Ansatz hat uns Herr J. v. Neumann freundlichst hingewiesen.

sich bringt, vernachlässigen zu können. In den vorher erwähnten Fällen — Oszillator, viele andere Probleme bei hohen Quantenzahlen — muß dagegen unsere Rechnung modifiziert werden, wobei sich voraussichtlich auch das Resultat ändern wird.

Wie nämlich schon Pauli† vorausgesagt hat, gelten im Falle aufeinanderfolgender gleicher Frequenzen nicht die normalen Formeln für die Linienbreite. Insbesondere betonte er auch, daß die Ehrenfestsche Vorstellung für den Oszillator eine unrichtige, der klassischen Theorie widersprechende Linienbreite ergibt. Auf diese, wegen des Korrespondenzprinzips besonders interessanten Verhältnisse sei hier jedoch nicht näher eingegangen, nur bemerkt, daß unsere Formel (7) der Bosestatistik der Lichtquanten, die hierbei eine wesentliche Rolle spielt, nicht Rechnung trägt.

Wegen der Vernachlässigung des „abnormen Lichtes" wird die Wellenfunktion $\psi(Q, N_1, N_2, \ldots)$ nur an folgenden Stellen von Null verschiedene Werte annehmen:

$$\left.\begin{array}{l} Q = A, \text{ alle } N = 0, \\ Q = B', \text{ nur ein } N \text{ etwa } N_{\varrho'} = 1, \text{ alle anderen } N = 0, \\ \qquad \text{für } \nu^A_{B'} - \varepsilon < \nu_{\varrho'} < \nu^A_{B'} + \varepsilon, \\ Q = B, \text{ nur ein } N \text{ etwa } N_{\varrho} = 1, \text{ alle anderen } N = 0, \\ \qquad \text{für } \nu^A_{B} - \varepsilon < \nu_{\varrho} < \nu^A_{B} + \varepsilon, \\ Q = C, \text{ nur zwei } N \text{ etwa } N_{\varrho} = N_{\sigma} = 1, \text{ alle anderen } N = 0, \\ \qquad \text{für } \nu^A_B - \varepsilon < \nu_{\varrho} < \nu^A_B + \varepsilon;\ \nu^B_C - \varepsilon < \nu_{\sigma} < \nu^B_C + \varepsilon. \end{array}\right\} (**)$$

Alle diese Zustände entstehen aus dem ersten durch lauter normale Emissionsprozesse. Das ε, um das sich die Frequenz eines Lichtquants, das wir eben noch berücksichtigen, von der Sprungfrequenz unterscheidet, wählen wir so klein††, daß sich die beiden letzten der drei Gebiete

$$\overline{AB'} \text{ von } \nu^A_{B'} - \varepsilon \text{ bis } \nu^A_{B'} + \varepsilon, \qquad \overline{AB} \text{ von } \nu^A_B - \varepsilon \text{ bis } \nu^A_B - \varepsilon,$$
$$\overline{BC} \text{ von } \nu^B_C - \varepsilon \text{ bis } \nu^B_C - \varepsilon$$

nirgends überlappen sollen, andererseits natürlich so groß, daß praktisch noch die ganze Linie erfaßt werde. Dann wiederholt sich sicher keine Stelle, die in einer Zeile von (**) schon angegeben ist, in einer anderen Zeile, so daß wir für die Werte von ψ an den verschiedenen in (**) angegebenen Stellen verschiedene Buchstaben einführen können, zwischen denen keine Beziehungen bestehen.

Wir bezeichnen ψ an der Stelle der ersten Zeile mit a, der zweiten Zeile mit $b'_{\varrho'}$, der dritten Zeile mit b_{ϱ}, der vierten Zeile mit $c_{\varrho\sigma}$. Die Diracsche

† W. Pauli, l. c.

†† Hierzu sind die oben angegebenen Voraussetzungen notwendig.

Gleichung (12) lautet, für diese Variable aufgeschrieben, wenn man die abnormalen Übergänge weiter vernachlässigt und wieder $E_A = 0$ setzt:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial a}{\partial t} = \sum_{\varrho'} w^{(\varrho')}_{AB'} b'_{\varrho} + \sum_{\varrho} w^{(\varrho)}_{AB} b_{\varrho}, \tag{23a}$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial b'_{\varrho'}}{\partial t} = (E_{B'} + h\,\nu_{\varrho'})\, b'_{\varrho'} + w^{(\varrho')}_{B'A}\, a, \tag{23b'}$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial b_{\varrho}}{\partial t} = (E_B + h\,\nu_{\varrho})\, b_{\varrho} + w^{(\varrho)}_{BA}\, a + \sum_{\sigma} w^{(\sigma)}_{BC}\, c_{\varrho\sigma}, \tag{23b}$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial c_{\varrho\sigma}}{\partial t} = (E_C + h(\nu_{\varrho} + \nu_{\sigma}))\, c_{\varrho\sigma} + w^{(\sigma)}_{CB}\, b_{\varrho}. \tag{23c}$$

Die Summation ist dabei immer über dasjenige Gebiet zu erstrecken, dessen Zeichen im entsprechenden w als unterer Index vorkommt.

Um die Formeln etwas abzukürzen, führen wir die Bezeichnung $\dot{z}$ bzw. $\ddot{z}$ für Real- und Imaginärteil einer Größe z ein:

$$z = \dot{z} + i\ddot{z}.$$

Zur Auflösung des Gleichungssystems (23) versuchen wir folgenden Ansatz: Für a setzen wir wieder

$$a = e^{-2\pi\Gamma^A t}, \tag{24a}$$

für die übrigen Größen eine Summe von Exponentialfunktionen. Der Exponent eines Gliedes — des letzten — ist dabei zunächst frei gelassen, sein Koeffizient aber so bestimmt, daß der ganze Ausdruck für $t = 0$ verschwinden soll. In den übrigen Gliedern sind die Koeffizienten frei gelassen und die Exponenten dieselben, die in demjenigen Zustand vorkommen, aus dem dieser entsteht. Es sei also

$$b'_{\varrho'} = \beta'_{\varrho'}\left(e^{-2\pi\Gamma^A t} - e^{-2\pi\Gamma^{B'}_{\varrho'} t}\right), \tag{24b'}$$

$$b_{\varrho} = \beta_{\varrho}\left(e^{-2\pi\Gamma^A t} - e^{-2\pi\Gamma^{B}_{\varrho} t}\right), \tag{24b}$$

$$c_{\varrho\sigma} = \xi_{\varrho\sigma} e^{-2\pi\Gamma^A t} + \eta_{\varrho\sigma} e^{-2\pi\Gamma^B_{\varrho} t} - (\xi_{\varrho\sigma} + \eta_{\varrho\sigma})\, e^{-2\pi\Gamma^C_{\varrho\sigma} t}. \tag{24c}$$

Die Anzahl der Glieder ist immer um eins größer als die Anzahl des Indizes.

Setzt man diese Ausdrücke in die Gleichungen (23) ein, so kann man alle frei gelassenen Größen durch Koeffizientenvergleich gleicher Exponentialfunktionen bestimmen, wobei gleichzeitig alle Gleichungen erfüllt werden. Man geht dabei am besten von der letzten Gleichung aus und geht die Gleichungen von unten nach oben durch.

Aus (23c) erhält man drei Gleichungen, weil in $c_{\varrho\sigma}$ drei verschiedene Exponenten vorkommen.

$$\zeta_{\varrho\sigma} = \frac{w^{(\sigma)}_{CB}\beta_\varrho}{h(i\Gamma^A + \nu^A_C - \nu_\varrho - \nu_\sigma)}, \tag{25\zeta}$$

$$\eta_{\varrho\sigma} = -\frac{w^{(\sigma)}_{CB}\beta_\varrho}{h(i\Gamma^B_\varrho + \nu^A_C - \nu_\varrho - \nu_\sigma)}, \tag{25\eta}$$

$$\Gamma^C_{\varrho\sigma} = i\ddot{\Gamma}^C_{\varrho\sigma} = i(\nu^A_C - \nu_\varrho - \nu_\sigma); \quad \dddot{\Gamma}^C_{\varrho\sigma} = 0. \tag{26c}$$

Um dies in (23b) einzusetzen, müssen wir die Summe

$$\sum_\sigma w^{(\sigma)}_{BC} c_{\varrho\sigma} = \sum_\sigma \frac{\beta_\varrho |w^\sigma_{BC}|^2}{h}\left(\frac{e^{-2\pi\Gamma^A t} - e^{2\pi i\left(\nu_\sigma + \nu_\varrho - \nu^A_C\right)t}}{i\Gamma^A + \nu^A_C - \nu_\varrho - \nu_\sigma}\right.$$
$$\left. - \frac{e^{-2\pi\Gamma^B_\varrho t} - e^{2\pi i\left(\nu_\varrho + \nu_\sigma - \nu^A_C\right)t}}{i\Gamma^B_\varrho + \nu^A_C - \nu_\varrho - \nu_\sigma}\right)$$

berechnen. Nach (18) ist dies

$$\sum_\sigma w^{(\sigma)}_{BC} c_{\varrho\sigma} = \beta_\varrho \varkappa_{BC} i\pi\left[\left(\nu^A_C - \nu_\varrho - \ddot{\Gamma}^A\right)e^{-2\pi\Gamma^A t} - \left(\nu^A_C - \nu_\varrho - \ddot{\Gamma}^B_\varrho\right)e^{-2\pi\Gamma^B_\varrho t}\right]. \tag{27c}$$

Es kommen also in dieser Summe nur noch Glieder mit solchen Exponenten vor, die in b_ϱ auch schon vorhanden sind.

Wenn wir jetzt zu (23b) übergehen, erhalten wir die beiden Gleichungen:

$$\beta_\varrho = \frac{w^{(\varrho)}_{AB}}{h(i\Gamma^A + \nu^A_B - \nu_\varrho) - i\pi\varkappa_{BC}(\nu^A_B - \nu_\varrho - \ddot{\Gamma}^A)}, \tag{25b}$$

$$\left.\begin{aligned} h(i\Gamma^B_\varrho + \nu^A_B - \nu_\varrho) + i\pi\varkappa_{BC}(\nu^A_C - \nu_\varrho - \ddot{\Gamma}^B_\varrho) &= 0, \\ \Gamma^B_\varrho = \dot{\Gamma}^B + i\ddot{\Gamma}^B_\varrho &= -\frac{\pi\varkappa_{BC}\nu^B_C}{h} + i(\nu^A_B - \nu_\varrho). \end{aligned}\right\} \tag{26b}$$

Für (23a) werden wir wieder die Summe

$$\sum_\varrho w^{(\varrho)}_{AB} b_\varrho = \sum_\varrho \frac{|w^{(\varrho)}_{AB}|^2}{h} \frac{e^{-2\pi\Gamma^A t} - e^{2\pi i(\nu_\varrho - \nu^A_B + i\dot{\Gamma}^B)t}}{i\Gamma^A + \nu^A_B - \nu_\varrho - i\pi\varkappa_{BC}(\nu^A_C - \nu_\varrho - \ddot{\Gamma}^A)/h}$$

brauchen, wo wir zur Abkürzung (26b) schon mit verwendet haben. Dieser Ausdruck hat noch nicht genau die Form (18). Wenn wir aber beachten, daß doch nur jene Werte von ϱ einen wesentlichen Beitrag geben werden, für die $\nu_\varrho \approx \nu^A_B - \ddot{\Gamma}^A$ ist, so können wir in derselben Näherung, in der (18) gilt, im letzten Gliede des Nenners ν_ϱ durch $\nu^A_B - \dot{\Gamma}^A$ ersetzen und erhalten dafür einfach $-\pi\varkappa_{BC}\nu^B_C/h = \dot{\Gamma}^B$. Jetzt kann man die Summation nach (18) ausführen:

$$\sum_\varrho w^{(\varrho)}_{AB} b_\varrho = \varkappa_{AB} i\pi(\nu^A_B - \ddot{\Gamma}^A)e^{-2\pi\Gamma^A t}. \tag{27b}$$

Wieder enthält die Summe, die wir in (23a) einzusetzen haben, nur den Exponenten, der in (23a) ohnehin schon vorkommt. Es ist indessen zu bemerken, daß dies auch nur bis auf Größen von der Ordnung γ/ν richtig ist, was aber selbst im Exponenten nichts ausmacht, da es sich erst nach so langer Zeit äußert, in der schon lange keine Lichtemission mehr stattfindet.

Aus (23b) erhalten wir

$$\beta'_{\varrho'} = \frac{w^{(\varrho')}_{AB'}}{h\,(i\Gamma^A + \nu^A_{B'} - \nu_{\varrho'})}, \tag{25b'}$$

$$\Gamma^{B'}_{\varrho'} = i\,(\nu^A_{B'} - \nu_{\varrho'}) \tag{26b'}$$

und die Summe ist nach (18)

$$\sum_{\varrho'} w^{(\varrho')}_{AB'}\, b'_{\varrho'} = \varkappa_{AB'}\, i\pi\,(\nu^A_{B'} - \ddot{\Gamma}^A)\, e^{-2\pi i \Gamma^A t}. \tag{27b'}$$

Setzen wir schließlich noch (27b) und (27b') in (23a) ein, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} h i \Gamma^A &= \varkappa_{AB}\, i\pi\,(\nu^A_B - \ddot{\Gamma}^A) + \varkappa_{AB'}\, i\pi\,(\nu^A_B - \dot{\Gamma}^A), \\ \Gamma^A = \dot{\Gamma}^A &= \pi\,(\varkappa_{AB}\,\nu^A_B + \varkappa_{AB'}\,\nu^A_{B'})/h = (\gamma^A_B + \gamma^A_{B'})/4\pi = \gamma^A/4\pi. \end{aligned}\right\} \tag{26a}$$

Damit sind alle Konstanten bestimmt und alle Gleichungen befriedigt.

Wir vergleichen noch die Ergebnisse mit der Zusammenstellung in I.

Um zunächst (6), das „radioaktive Gesetz", zu verifizieren, könnte man $|a|^2 = n_A$ und $n_{B'}$, n_B, n_C explizite berechnen und dann die Formel (6) verifizieren. Wir wählen aber einen etwas anderen Weg, weil er uns in die Konstitution der Lösung besser einzuleuchten scheint. Aus den Gleichungen (27) ergibt sich nämlich, daß bis auf Größen höherer Ordnung

$$\left.\begin{aligned} \sum_{\varrho} w^{(\varrho)}_{AB}\, b_\varrho &= i\pi\varkappa_{AB}\,\nu^A_B\, a, \\ \sum_{\varrho'} w^{(\varrho')}_{AB'}\, b'_{\varrho'} &= i\pi\varkappa_{AB'}\,\nu^A_{B'}\, a, \\ \sum_{\sigma} w^{(\sigma)}_{BC}\, c_{\varrho\sigma} &= i\pi\varkappa_{BC}\,\nu^B_C\, b_\varrho \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

gilt. Setzt man dies in (23) ein und berechnet z. B.

$$\frac{\partial}{\partial t}\, n_B = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\varrho} |b_\varrho|^2,$$

so ergibt sich

$$\frac{h}{2\pi i}\,\frac{\partial n_B}{\partial t} = \sum_{\varrho} -b_\varrho \left(\frac{h}{2\pi i}\,\frac{\partial b_\varrho}{\partial t}\right)^* + b^*_\varrho \frac{h}{2\pi i}\,\frac{\partial b_\varrho}{\partial t}$$

$$= \sum_{\varrho} -b_\varrho\, w^{(\varrho)}_{AB}\, a^* + b^*_\varrho\, w^{(\varrho)}_{BA}\, a + b_\varrho\, i\pi\varkappa_{BC}\,\nu^B_C\, b^*_\varrho + b^*_\varrho\, i\pi\varkappa_{BC}\,\nu^B_C\, b_\varrho$$

$$= 2i\pi\varkappa_{AB}\,\nu^A_B\, a^* a + 2i\pi\varkappa_{BC}\,\nu^B_C \sum_{\varrho} b^*_\varrho\, b_\varrho,$$

also nach (21) direkt die Gleichung (6).

Um die Gestalt der Linien zu bestimmen, berechnen wir zuerst $|b'_{\varrho'}|^2$ für $t = \infty$:

$$|b'_{\varrho'}|^2 = \frac{|w^{(\varrho')}_{AB'}|^2}{h^2} \frac{1}{(\Gamma^A)^2 + (\nu_{\varrho'} - \nu^A_{B'})^2}.$$

Durch Summation über ein kleines Frequenzintervall erhalten wir ebenso wie in (22)

$$J(\nu)d\nu = \frac{1}{h} \frac{F_{AB'}(\nu)d\nu}{(\Gamma^A)^2 + (\nu_{\varrho'} - \nu^A_{B'})^2} = \frac{\nu}{\nu^A_{B'}} \frac{\gamma^A d\nu}{(\frac{1}{2}\gamma^A)^2 + 4\pi^2(\nu - \nu^A_B)^2}, \quad (29\,\mathrm{b})$$

also die Formel, die schon in (9b) steht: die Breite des Zustandes A ist die Summe $\gamma^A/4\pi = (\gamma^A_B + \gamma^A_{B'})/4\pi$.

Wenn das Atom am Ende in C ist, sind sicher zwei Lichtquanten emittiert; die Wahrscheinlichkeit, daß die Frequenz des ersten zwischen ν und $\nu + d\nu$, die des zweiten zwischen ν' und $\nu' + d\nu'$ liege, ergibt sich, wenn man in $c_{\varrho\sigma}$ $t = \infty$ setzt, und

$$J(\nu, \nu')\,d\nu d\nu' = \sum_{\nu_\sigma = \nu'}^{\nu' + d\nu'} \sum_{\nu_\varrho = \nu}^{\nu + d\nu} |c_{\varrho\sigma}|^2 = \sum_{\nu_\sigma = \nu'}^{\nu' + d\nu'} \sum_{\nu_\varrho = \nu}^{\nu + d\nu} |\zeta_{\varrho\sigma} + \eta_{\varrho\sigma}|^2$$

berechnet. Nach (25 ζ), (26 η) ist

$$|\zeta_{\varrho\sigma} + \eta_{\varrho\sigma}|^2 = \frac{|w^{(\omega)}_{CB}|^2 |\beta_\varrho|^2}{h^2} \frac{|i\Gamma^B_\varrho - i\Gamma^A|^2}{|(i\Gamma^A + \nu^A_C - \nu_\varrho - \nu_\sigma)(i\Gamma^B_\varrho + \nu^A_C - \nu_\varrho - \nu_\sigma)|^2}$$

oder mit (26b), (25b)

$$|\zeta_{\varrho\sigma} + \eta_{\varrho\sigma}|^2 = \frac{|w^\varrho_{CB}|^2 |w^\varrho_{AB}|^2}{h^2 |h i\Gamma^A - h i\Gamma^B_\varrho|^2} \frac{|i\Gamma^B_\varrho - i\Gamma^A)^2}{[(\Gamma^A)^2 + (\nu^A_C - \nu_\varrho - \nu_\sigma)^2][(\Gamma^B)^2 + (\nu^B_C - \nu_\sigma)^2]}.$$

Die Summation kann man nach (16) ausführen. Wenn man noch (21) beachtet, ergibt sie

$$J(\nu, \nu')d\nu d\nu' = \frac{\nu}{\nu^A_B} \cdot \frac{\nu'}{\nu^B_C} \frac{\gamma^A_B d\nu}{(\frac{1}{2}\gamma^A)^2 + 4\pi^2(\nu^A_C - \nu - \nu')^2} \cdot \frac{\gamma^B_C d\nu'}{(\gamma^B)^2 + 4\pi^2(\nu^B_C - \nu')^2}, \quad (29\,\mathrm{a})$$

was praktisch mit (9a) gleichbedeutend ist, wenn man darin C' durch C ersetzt. Durch Integration über ν bzw. ν' erhält man die Breite der Linie $B \to C$ bzw. $A \to B$. Die erste ist $\gamma^B/2\pi$, also so groß, wie wenn die anderen Niveaus gar nicht da wären; die zweite Breite beträgt $(\gamma^A + \gamma^B)/2\pi$, sie ist also so groß, wie die Summe der Breiten der beiden Niveaus.

V. Die Formel (29a) zeigt die statistische Abhängigkeit der Frequenzen ν, ν' der beiden nacheinander emittierten Lichtquanten und ergibt eine Verbreiterung der ersten Linie auch durch die Übergänge, die

von ihrem unteren Niveau ausgehen. Daß so etwas in der Diracschen Theorie herauskommen muß, läßt sich qualitativ sehr leicht einsehen.

Betrachten wir das Niveauschema der Fig. 3. Die Übergangswahrscheinlichkeit von B nach C sei sehr groß, dann ist die Linie $B \to C$ sicher sehr breit.

Wenn jetzt die Übergangswahrscheinlichkeit $A \to B$ sehr klein ist, so hat der Anfangszustand (13) eine fast scharfe Energie, d. h. die Wahrscheinlichkeiten für von E_A wesentlich abweichende Gesamtenergien sind für diesen Zustand sehr klein. Da aber die Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Gesamtenergien zeitlich konstant sind, ist dies auch am Ende des Prozesses, nachdem sich beide Lichtquanten schon weit vom Atom entfernt haben, der Fall. Jetzt ist aber die Gesamtenergie des Systems genau $h\nu + h\nu'$, weil das Atom in einem absolut stationären Zustand ist — dessen Energie wir zum Nullpunkt der Energieskale machen können — und die Wechselwirkungsenergie verschwindet. Die Fälle, in denen $h\nu + h\nu'$ wesentlich von E_A abweicht, müssen also sehr selten sein. Da aber ν' beträchtliche Schwankungen aufweist, müssen diese durch ν kompensiert werden, was eine statistische Kopplung der beiden Frequenzen und eine Verbreiterung der $A \to B$-Linie bedeutet.

Fig. 3.

Quantitative röntgenspektroskopische Analyse mit Sekundärstrahlen.

Von G. v. Hevesy, J. Böhm und A. Faessler in Freiburg i. B.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1930.)

Anwendung der Coster-Druyvesteynschen Fluoreszenzstrahlröhre zur quantitativen röntgenspektroskopischen Analyse. Untersuchung der günstigsten Anregungsbedingungen, des Anteils der charakteristischen und der Bremsstrahlung an der Anregung, der Spannungsabhängigkeit. Anwendung der Sekundäranalyse auf die Analyse von chemisch unaufgeschlossenen Mineralen. Untersuchung der allen röntgenspektroskopischen Emissionsmethoden gemeinsamen Störungseffekte. Aufstellung einer Tabelle empfehlenswerter Vergleichslinien.

1. Einleitung. Quantitative chemische Analysen nach der Methode der röntgenspektroskopischen Emissionsanalyse lassen sich in einzelnen Fällen ohne Beschränkungen ausführen. So kann man den Hafniumgehalt eines Gemisches von Zirkonoxyd und Hafniumoxyd zuverlässig und genau dadurch ermitteln, daß man der Analysenprobe eine bekannte Menge von Cassiopeiumoxyd als Vergleichssubstanz zumischt, das Gemisch in die aufgerauhte Antikathode einreibt und der Einwirkung von Kathodenstrahlen aussetzt. Dieses Beispiel ist durch die Untersuchung von über tausend Proben sichergestellt. Auch in anderen Fällen, wo Gemische von schwer schmelzbaren Oxyden, wie etwa von Titanoxyd, Nioboxyd und Tantaloxyd vorlagen, ließ sich eine Analyse in der oben geschilderten Weise ohne Schwierigkeit ausführen. Daß einer allgemeinen Anwendung der Methode große Schwierigkeiten entgegenstehen, zeigte sich zuerst, als es sich darum handelte, den Hafniumgehalt von Mineralen zu bestimmen. Es wurden völlig falsche Resultate erhalten, so daß auf die direkte Analyse der Minerale zunächst verzichtet werden mußte. Das Versagen der Methode in diesen Fällen ließ sich zum großen Teil auf Veränderungen zurückführen, die das Analysengemisch unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen erleidet. Dies veranlaßte uns, bei der Analyse von Mineralproben die Erregung des Röntgenspektrums durch Kathodenstrahlen zu vermeiden und das durch Röntgenstrahlen erregte Sekundärspektrum zu untersuchen*. Im folgenden werden die Erfahrungen mitgeteilt, die wir im Laufe der letzten drei Jahre auf dem Gebiet der Sekundärstrahlenspektroskopie gesammelt haben; ferner werden die Fehlerquellen der röntgenspektroskopischen Methode und ihre Vermeidung allgemein diskutiert.

* Vgl. G. v. Hevesy und J. Böhm, ZS. f. anorg. Chem. **164**, 69, 1927.

Die Sekundärstrahlmethode.

Die Natur der Änderungen, welche unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen in der Analysensubstanz vor sich gehen, wurde durch Untersuchungen von Coster und Nishina* und neuerdings durch Glocker und Schreiber** weitgehend aufgeklärt. Die letztgenannten Verfasser konnten sogar durch Debye-Scherrer-Aufnahmen der Analysenprobe vor und nach der Exponierung nachweisen, daß in manchen Fällen durch Verbindungsbildung eine Entmischung eintritt; in anderen Fällen besteht die Hauptursache der Störung in einer selektiven Verdampfung der Bestandteile. Im Zusammenhang mit dem obigen Nachweis haben Glocker und Schreiber ebenfalls auf die großen Vorzüge der Röntgenspektroskopie mit Sekundärstrahlen hingewiesen. Wir werden auf diese wichtige Arbeit, die sie mit einer zu diesem Zwecke konstruierten Fluoreszenzstrahlröhre (vgl. S. 77) ausgeführt haben, im folgenden wiederholt zurückkommen. Wir berichten zunächst über unsere apparative Anordnung zur Erzeugung einer kräftigen sekundären Röntgenstrahlung, ferner über Untersuchungen, die die Auffindung der günstigsten Anregungsverhältnisse bezwecken. Im zweiten Teil der Arbeit werden dann die Schwierigkeiten der Emissionsanalyse diskutiert, die unabhängig von der Erregungsart der Spektren (primär oder sekundär) auftreten, sowie Wege gezeigt, die diese Schwierigkeiten zu eliminieren erlauben.

2. Die Apparatur. Wir verwendeten eine Spezialröntgenröhre mit Glühkathodenbetrieb, welche von Coster und Druyvesteyn*** zur Erregung einer kräftigen Fluoreszenzstrahlung konstruiert worden ist und die sich bei unseren Versuchen vorzüglich bewährt hat. Das Rohr ist ähnlich dem bekannten Siegbahnschen Elektronenrohr gebaut. An den Röhrenkörper aus amerikanischer Lagerbronze sind die beiden stabförmigen Elektroden, die eine Länge von etwa 20 cm haben, mit langen Glasschliffen isoliert angebracht. Die Befestigung der Elektroden in den Schliffen erfolgte mit Hilfe von Picein und wird jetzt mit Gummidichtungen ausgeführt. Das Besondere der Röhre besteht darin, daß der Richtzylinder der Glühkathode zum Träger des Fluoreszenzschirmes ausgestaltet ist. Die Verhältnisse gehen am besten aus der schematischen Fig. 1 hervor. Die Antikathode *A* ist nur schwach abgeschrägt; die Bremsfläche wird,

* Chem. News. **130**, 149, 1925.

** Ann. d. Phys. **85**, 1089, 1928; vgl. ferner H. Schreiber, ZS. f. Phys. **58**, 619, 1929.

*** ZS. f. Phys. **40**, 765, 1927. Herrn Prof. Coster sind wir zu großem Dank verpflichtet, daß er uns bereits vor dem Erscheinen dieser Abhandlung eine Zeichnung seiner Röhre zur Verfügung gestellt hat.

wie es die Figur zeigt, so gerichtet, daß keine Primärstrahlung in die Richtung des Spaltes S trifft. Der Richtzylinder hat auf seiner Vorderfläche eine etwas exzentrisch angebrachte Öffnung für den Durchtritt der Kathodenstrahlen. Auf der dem Spektrographen zugewandten Seite ist die Vorderfläche des Richtzylinders ebenfalls leicht abgeschrägt. Auf diese abgeschrägte Fläche F, welche nahezu einen Halbkreis darstellt, wird der Fluoreszenzschirm mit zwei kleinen Schrauben angeschraubt. Der Abstand Antikathode—Fluoreszenzfläche beträgt etwa 4 bis 5 mm. Dieser geringe Abstand ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Lichtstärke der Röhre. Steigert man die Entfernung auf 10 mm, so nimmt die Intensität bei sonst gleichen Bedingungen um 55% ab. Die Wirkungsweise der Röhre ist die folgende: der durch die Öffnung im Richtzylinder austretende Kathodenstrahl wird auf der Antikathode abgebremst, die von dort ausgesandte Röntgenstrahlung erregt die auf dem Sekundärstrahler befindlichen Substanzen zur Fluoreszenz, die Strahlung wird unter einem kleinen Winkel streifend abgenommen und tritt durch den Spalt S in den Spektrographen. Es sei noch erwähnt, daß die Dimensionen der Elektroden so gewählt sind, daß man sie vertauschen und die Röhre dann auch als Primärstrahlenrohr betreiben kann.

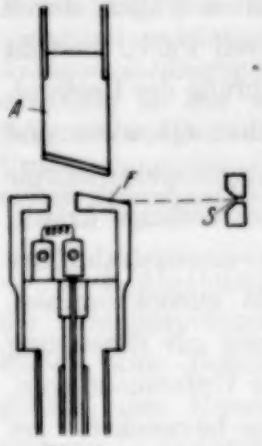


Fig. 1.

Als Fluoreszenzschirm diente in der Regel ein Aluminiumblech von etwa 0,1 bis 0,3 mm Dicke und 2,4 cm² Oberfläche; bei einzelnen Messungen wurden auch Bleche aus anderem Material verwendet. Die Anbringung des Analysenmaterials auf dem Fluoreszenzschirm geschieht ohne Bindemittel. Das Blech wird zu diesem Zwecke mit einem spitzen Instrument kräftig aufgerauht, wie man es bei der Primärmethode mit der Antikathodenoberfläche zu machen pflegt. Dann wird die möglichst mehlfein verriebene Substanz mit Hilfe einer glatten Metallfläche auf den Fluoreszenzschirm aufgestrichen. Man drückt die Substanz kräftig in die Rillen hinein, doch ist es unnötig, sie so sehr einzureiben, daß das Trägermaterial durchschimmert, wie es bei der Primärmethode wegen des Zerstäubungseffektes nötig ist. Es ist im Gegenteil von Vorteil, eine möglichst geschlossene glatte Schicht herzustellen, was um so besser gelingt, je feiner die Substanz vorher verrieben wurde.

Als Hochspannungsquelle diente ein Wechselstromhochspannungstransformator (Übersetzungsverhältnis 220/90000 Volt). Der hochgespannte

Wechselstrom wurde durch vier Simplexglühventile in Graetzscher Schaltung gleichgerichtet. Die Ventile wurden mit fließendem Wasser gekühlt. Parallel zu der Röntgenröhre waren zwei Kondensatoren von einer Kapazität von insgesamt 0,2 Mikrofarad geschaltet. In der Regel wurden Spannungen bis zu 50 kV benutzt. Eine Steigerung der Röhrenspannung über 50 kV hinaus läßt sich durch Vermeidung von Picein- und Fettdichtungen ermöglichen. Die Spannungen wurden durch Messung der Grenzwellenlänge des kontinuierlichen Spektrums bestimmt. Zur Kontrolle wurden die Spannungen auch mit der Kugelfunkenstrecke (Kugeldurchmesser = 12,5 cm) gemessen. Die nach diesen beiden Methoden erhaltenen Werte stimmten bis auf 1 bis 2% miteinander überein. Unter Spannung lag die Anode, die Kathode war geerdet. Sowohl Kathode wie Anode wurden mit fließendem Wasser kräftig gekühlt. Die Stromstärke betrug bis zu 50 mA.

Die oben beschriebene Röntgenröhre ermöglicht die Untersuchung auch leicht flüchtiger Substanzen. In gewissen Fällen ist es jedoch von Vorteil, wenn der Sekundärstrahler außerhalb der Röhre angebracht ist, z. B. wenn sehr flüchtige Substanzen wie Flüssigkeiten zu untersuchen sind, oder bei der Bestimmung von Wolfram in Mineralen, weil in diesem Falle das vom Glühdraht herrührende zerstäubte Wolfram stören würde*. Wolfram- und Molybdänanalysen wurden daher mit einer Röhre durchgeführt, bei der sich der Sekundärstrahler außerhalb des Rohres befand. Einzelheiten über dieses Rohr werden an anderer Stelle veröffentlicht. Es handelt sich hier im wesentlichen um eine Kombination der Costerschen und der Glockerschen Anordnung. Es kommt eine Elektronenröhre zur Verwendung, der Sekundärstrahler ist außerhalb des Hochvakuums angebracht, der Fluoreszenzschirm befindet sich auf dem Potential der Antikathode. Glocker und Schreiber verwendeten bei ihren Untersuchungen eine Gasentladungsröhre (größeres Modell nach Siegbahn-Hadding**), die unter Benutzung eines Stahlzwischenstücks, welches den Sekundärstrahler enthält, vakuumdicht am Spektrographen befestigt wird. Nach Angabe der Verfasser erhält man mit dieser Anordnung bei reiner Fluoreszenzanregung nur sehr geringe Intensitäten. Sie arbeiteten daher im allgemeinen mit gemischter Anregung, d. h. sie regten das Spektrum außer mit primären Röntgenstrahlen

* Bei sorgfältigem Arbeiten läßt sich zwar das Zerstäuben von Wolfram weitgehend vermeiden (vgl. H. Seemann, P. Gallitelli und O. Kantorowicz, ZS. f. Phys. **58**, 823, 1929 und Samuel K. Allison, Phys. Rev. **34**, 7, 1929). Doch wird man beim Nachweis sehr geringer Wolframmengen in der Analysenprobe vorziehen, diese außernalb der Röhre anzubringen.

** Vgl. A. E. Lindh, Phys. ZS. **28**, 24, 1927.

auch gleichzeitig mit gestreuten Elektronen an, wobei der Erregungsanteil der letzteren etwa 86% betrug. Sie fanden, daß eine Erwärmung der Analysensubstanz unter der Einwirkung von Sekundärelektronen nicht stattfindet. Bei der von uns benutzten Costerschen Anordnung wird eine gemischte Anregung dadurch vermieden, daß sich der Fluoreszenzschirm auf dem Potential der Kathode befindet. Um die Anordnung von Glocker und Schreiber mit der unsrigen zu vergleichen, haben wir auch mit der ersteren Versuche ausgeführt*. Wie zu erwarten war, zeigte sich die Costersche Röhre infolge der geringeren Entfernung Antikathode—Sekundärstrahler überlegen. Da wir ferner die Anregungsverhältnisse studieren wollten, kam für uns nur ein Elektronenrohr in Betracht, bei welchem die Regulierung der Spannung viel einfacher erfolgt.

Der spektroskopische Teil der Apparatur schloß sich im wesentlichen an die Siegbahnsche Anordnung an. Es wurde ein Vakuumspektrograph benutzt, an den der Röhrenkörper direkt angeschraubt war. Das Pumpenaggregat bestand aus einer Gaedeschen Ölpumpe und einer zweistufigen Gaedeschen Stahlpumpe. Die Ölpumpe evakuierte zugleich den Spektrographen. Das Hochvakuum der Röhre war gegen das Vorvakuum des Spektrographen durch eine Aluminiumfolie von 7 μ Dicke abgetrennt. Der Spalt war nach Siegbahn zweiteilig und bestand aus Stahl. Die Spaltbreite wurde durch Zwischenlagen von Aluminiumfolien eingestellt, sie wurde möglichst groß gewählt, bis zu 0,15 bis 0,2 mm; bei einer Breite von 0,15 mm war das Cu-$K\,\alpha$-Dublett noch sehr deutlich aufgelöst. Als Gitter diente ein Kalkspatkristall; die reflektierende Fläche war eine natürliche Spaltfläche. Die optimale Kristallstellung für eine bestimmte Linie läßt sich nicht wie bei der Primärmethode mit Hilfe des kontinuierlichen Untergrundes bestimmen, weil ein solcher bei der Analyse der Sekundärspektren nicht oder nur sehr schwach auftritt. Es wurde daher in der Weise verfahren, daß die betreffende Linie mehrmals auf denselben Film unter gleichen Bedingungen exponiert wurde. Um das zu erreichen, haben wir Kristall und Plattenhalter jeweils um einen kleinen Betrag verschoben. Die stärkste Linie, die man auf diese Weise erhält, entspricht der optimalen Kristallstellung. In der Regel wurde der Kristall während der Exponierung um einen Betrag von 12′ nach jeder Seite hin- und hergeschwenkt. Die Schwenkung besorgte ein kleiner Elektromotor mit Hilfe eines Exzenters. Die Entfernung Kristall—Platte betrug 163,6 mm. Unter

* Wir sind Herrn Prof. Glocker für die freundliche Überlassung einer Skizze seiner Apparatur, sowie für manche wertvolle Hinweise zu großem Dank verpflichtet.

diesen Bedingungen entsprachen 100 X-E. etwa 5,6 mm auf der Platte. Als photographisches Material dienten Doneo-Röntgenfilme und Lauefilme. Der Film wurde bei der Exponierung entweder mit einer dünnen roten Cellophanfolie bedeckt oder in schwarzes Papier eingeschlagen. Entwickelt wurde mit Metol-Hydrochinonentwickler für Kornzählung. Die Entwicklungszeit betrug im allgemeinen 4 bis 5 Minuten.

3. Messung der Linienintensitäten. Die Intensität der Linien haben wir in den meisten Fällen mit Hilfe eines Koch-Goosschen Mikrophotometers (Typus 1929) bestimmt. Den mikrophotometrischen Vergleich der Intensitäten haben wir in der Regel auf etwa 2% genau ausgeführt, was für die Zwecke der vorliegenden Arbeit in den meisten Fällen ausreichte. Sehr schwache Linien, wie man sie erhält, wenn man Präparate untersucht, die nur $1^0/_{00}$ oder noch weniger von der zu bestimmenden Substanz enthalten, haben wir mit Hilfe der Kornzählmethode ausgemessen. Diese Methode wurde von Eggert und Noddack* angegeben und von Günther und Wilcke** für die Zwecke der chemischen Analyse auf röntgenspektroskopischem Wege ausgearbeitet. Man zählt bei ihr in einem bestimmten Bereich der zu messenden Schwärzung unter dem Mikroskop die Zahl der entwickelten Bromsilberkörner und nimmt diese Zahl als ein Maß für die Intensität der Linien. Dabei kann, wie die Untersuchungen von Eggert und Noddack gezeigt haben, angenommen werden, daß pro Quant dieselbe Anzahl Bromsilberkörner entwicklungsfähig gemacht wird. Die Schwärzungen, die für die Kornzählmethode günstig sind, bewegen sich zwischen 0,08 bis 0,27 für $\log J_0/J$, das sind Schwärzungen, die das menschliche Auge eben noch wahrnimmt. Die Intensitäten, die nötig sind, um mit dem Mikrophotometer brauchbare Resultate zu erzielen, betragen ein Mehrfaches von denen, die für die Kornzählmethode in Frage kommen. Zur Auszählung der Filme benutzten wir im wesentlichen die von Günther und Wilcke beschriebene Anordnung. Die Vergrößerung des Mikroskops war etwa 750fach. Im Okular befand sich ein quadratisches Netzmikrometer, welches auf dem Film eine Fläche von etwa 14400 μ^2 abgrenzte und in 100 Teilquadrate eingeteilt war.

Von wesentlichem Einfluß ist die Breite der auszuzählenden Linien. Man wählt die Spaltbreite am besten so, daß die Linien etwas breiter als das Okularnetzmikrometer, aber etwas schmäler als das ganze Gesichts-

---

* Sitzungsber. d. Berliner Akad. d. Wiss. 1921, S. 631, Nr. 39; Phys. ZS. **22**, 673, 1927; ZS. f. Phys. **20**, 299, 1923; Sitzungsber. d. Berliner Akad. d. Wiss. 1923, S. 116, Nr. 40.

** ZS. f. phys. Chem. **119**, 219, 1926.

feld des Mikroskops sind. Unter diesen Verhältnissen lassen sich die Linien sehr genau zentral einstellen. Bei den Dimensionen unserer Spektrographen hatten die Linien die genannte Breite bei einer Spaltöffnung von 0,1 bis 0,2 mm. Eine Untersuchung der verschiedenen Filmarten zeigte, daß sich für die Kornzählung der Agfa-Röntgenzahnfilm und der Lauefilm am besten eignen, die der Forderung, wonach die Dunkelschwärzung des Films 1 bis $1^1/_2$ Körner pro Teilquadrat nicht überschreiten soll, am besten entsprechen. Diese beiden Filmsorten haben außerdem eine für die Kornzählmethode günstige Korngröße und gleichmäßige isoliert liegende Körner. Um die Filme möglichst schleierfrei zu halten, wurden sie bei völliger Dunkelheit eingelegt und mit dem von Günther und Wilcke* angegebenen Kornzählentwickler entwickelt. Werden die Filme vor dem Entwickeln mit Pinakryptolgrün desensibilisiert, so kann die Entwicklung auch bei roter Beleuchtung vorgenommen werden. Die Temperatur des Entwicklers soll 15° nicht übersteigen, da tiefere Temperatur die Ausbildung gleichmäßiger runder Körner begünstigt. Ein auf diese Weise sorgfältig behandelter Film hat einen Grundschleier von nur 0,5 Körner pro Teilquadrat. Die Kornzählung erfolgte an mindestens drei oder vier Stellen derselben Linie. Da zur Zählung eines Gesichtsfeldes etwa 10 Minuten gebraucht werden, so sind zum Vergleich zweier Spektrallinien mit einer Genauigkeit von 1 bis 2% etwa 2 bis $2^1/_2$ Stunden nötig. Unter den günstigsten Bedingungen kann das Intensitätsverhältnis zweier Linien, sofern es nicht kleiner als 1 : 3 ist, bis auf 1% genau bestimmt werden.

Über die Anwendung der Kornzählmethode in der quantitativen chemischen Röntgenanalyse läßt sich folgendes sagen: Wenn man arme Präparate zu analysieren hat und lange Belichtungszeiten zu umgehen wünscht, exponiert man die Aufnahme schwach und wertet sie mit Hilfe der Kornzählung aus. In anderen Fällen hingegen wird man die bequemere und schnellere mikrophotometrische Methode vorziehen. Steht ein Mikrophotometer nicht zur Verfügung, so kann man sich in vielen Fällen, insbesondere wenn es sich um die Feststellung von Liniengleichheit oder geringe Abweichungen von der Liniengleichheit handelt, mit dem visuellen Vergleich unter Benutzung einer fünf- bis zehnfach vergrößernden Lupe zufrieden geben.

4. Die Anregung von Sekundärstrahlen. Es läßt sich voraussehen, daß die Erregung des Röntgenspektrums mit Röntgenstrahlen wesentlich geringere Intensitäten liefert als die Erregung mit Kathoden-

* l. c.

strahlen. Zur Orientierung über die Größe des Unterschiedes haben wir die Zeiten bestimmt, die nötig sind, um die gleiche Intensität der Cu-$K\alpha$-Linie nach den beiden Methoden bei gleicher Röhrenspannung und gleicher Stromstärke zu erhalten. Bei einer Röhrenspannung von 40 kV wurde primär 1 Minute lang exponiert. Um nach der Sekundärmethode dieselbe Intensität zu erhalten, mußte etwa 10 bis 11 Minuten belichtet werden. Dieser Nachteil der Sekundärmethode konnte zum großen Teil dadurch kompensiert werden, daß wir größere Belastungen als bei der Primärmethode anwenden konnten, was vor allem dadurch ermöglicht wird, daß der Brennfleck nicht scharf zu sein braucht; er hatte im allgemeinen die Größe der halben Antikathodenoberfläche. Die Röhre erträgt so ohne Schwierigkeiten eine Belastung von 1500 Watt. Die große Leistungsfähigkeit der Costerschen Röhre geht aus dem folgenden Beispiel hervor: Unter Verwendung eines Kupferbleches als Sekundärstrahler erhalten wir die Cu-$K\alpha_1\alpha_2$-Linien bei 50 kV Spannung und einer Stromstärke von 20 mA in etwa 1 Minute in einer solchen Intensität, die sich zu einer bequemen photometrischen Auswertung eignet.

5. Erregungsanteil der kontinuierlichen und der charakteristischen Strahlung. Wir untersuchten zunächst, in welchem Verhältnis die bei 35 kV von der Antikathode ausgehende kontinuierliche und charakteristische Strahlung zur Anregung der Linien beiträgt. Als Sekundärstrahler wurde ein Eisenblech gewählt, als Antikathodenmaterial diente zunächst ebenfalls Eisen. Da die charakteristische Eisen-K-Strahlung Eisen in der K-Serie nicht anregen kann, so ist die beobachtete Intensität der Fe-$K\alpha_1\alpha_2$-Linien allein auf Rechnung der kontinuierlichen Strahlung zu setzen. Dann wurde die Eisenantikathode durch eine Kupferantikathode ersetzt und die Aufnahme unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt. Die charakteristische Strahlung von Cu ($K\alpha_1 = 1537$ Å.-E.) kann Eisen in der K-Serie erregen (K-Absorptionsbandkante von Eisen = 1738 Å.-E.). Der Versuch ergibt, daß durch die Vertauschung der Eisenantikathode mit einer Kupferantikathode die Intensität der Fe-Linien sehr stark gesteigert wird, nämlich um das Sieben- bis Achtfache, woraus gefolgert werden kann, daß die Wirksamkeit der charakteristischen Strahlung im obigen Falle etwa sechs- bis siebenmal größer als die der Bremsstrahlung ist. Diese Zahl muß etwas vermindert werden, da auch eine Zunahme der Intensität der Bremsstrahlung stattfindet um etwa 10%, wenn man Eisen durch Kupfer ersetzt. Der obige Versuch wurde auch in einer anderen Variation ausgeführt: Wir verwendeten dasselbe Antikathodenmaterial, z. B. Kupfer, und variierten den Sekundär-

strahler dadurch, daß wir einmal ein Eisenblech, dann ein Kupferblech benutzten. Die von der Antikathode ausgehende Cu-Strahlung kann Eisen, nicht aber Kupfer anregen. Es wurden die Eisenlinien, wie erwartet, um ein Mehrfaches stärker erhalten als die Kupferlinien, was das Ergebnis des obigen Versuchs bestätigt. Im besprochenen Falle kommt demnach der von der Antikathode ausgehenden charakteristischen Strahlung der Hauptanteil bei der Erregung des Sekundärspektrums zu.

Um den Anteil der charakteristischen Strahlung bei der Sekundärerregung auch in weiteren Fällen festzustellen, haben wir die Erregungsstärke der sekundären Cr$K\alpha$-Linie bei Verwendung verschiedener Antikathodenmaterialien untersucht. Die Versuchsbedingungen waren die folgenden: Der Sekundärstrahler bestand aus einem Kupferblech, welches elektrolytisch verchromt war*. Als Antikathodenmetalle wurden nacheinander Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer verwendet. Von Eisen, Kobalt und Nickel wurden Bleche von etwa $^1/_2$ bis 1 mm Dicke auf die Antikathode, welche aus Kupfer bestand, aufgelötet. Die Chromantikathoden wurden durch Auflöten von Kupferblech erhalten, das elektrolytisch mit Chrom überzogen war. Für jede Antikathode wurde bei einer Spannung von 32 kV und 15 mA zweimal belichtet und zwar je 6 und 8 Minuten. Um Fehler durch verschiedene Entwicklung auszuschließen, wurden sämtliche Linien auf einem Film aufgenommen, indem der Plattenhalter jeweils um $^1/_2$ bzw. 1^0 verschoben wurde. Das Ergebnis des Versuches zeigt die Photometerkurve der Aufnahme** (Fig. 2).

Die mit I gekennzeichneten Kurven stellen die Sekundärstrahlenintensität dar, welche mit Cr als Antikathodenmaterial erhalten wird. In diesem Falle regt nur die von der Antikathode ausgehende Bremsstrahlung an, da die charakteristische Strahlung des Antikathodenmaterials noch zu weich ist***. Das Element mit der folgenden Atomnummer, das Mangan, läßt sich nur schwer in vergleichbarer Form auf die Antikathode bringen und wurde daher bei dem Versuch übergangen. Die Kurven II bis VI beziehen sich der Reihe nach auf Fe, Co, Ni, Cu und Ag als Antikathodenmaterial. In allen diesen Fällen vermag die charakteristische Strahlung des Antikathodenmaterials die Chromlinie anzuregen. Wie man sieht, wird das Chrom durch die charakteristische Strahlung des Eisens am stärksten

* Wir verdanken es der Freundlichkeit des Herrn Prof. Grube.

** Die Maxima aller unserer Photometerkurven sind ein unmittelbares Maß der Linienintensität, wie Kontrollversuche zeigten.

*** Durch einen besonderen Versuch überzeugten wir uns, daß am Chromsekundärstrahler die CrK-Strahlung der Antikathode nur in verschwindendem Maße gestreut wird.

angeregt. Etwas weniger stark regen Co, Ni und Cu an, während man mit Ag als Antikathode eine nur wenig stärkere Sekundärstrahlenintensität erhält als mit Cr-Antikathode, d. h. bei Anregung mit Bremsstrahlung allein. Es folgt aus der letzteren Feststellung, daß, falls die anregende Linie wesentlich härter ist als die anzuregende Kante, die charakteristische Anregung der Sekundärlinie gänzlich in den Hintergrund tritt neben der „Bremsanregung".

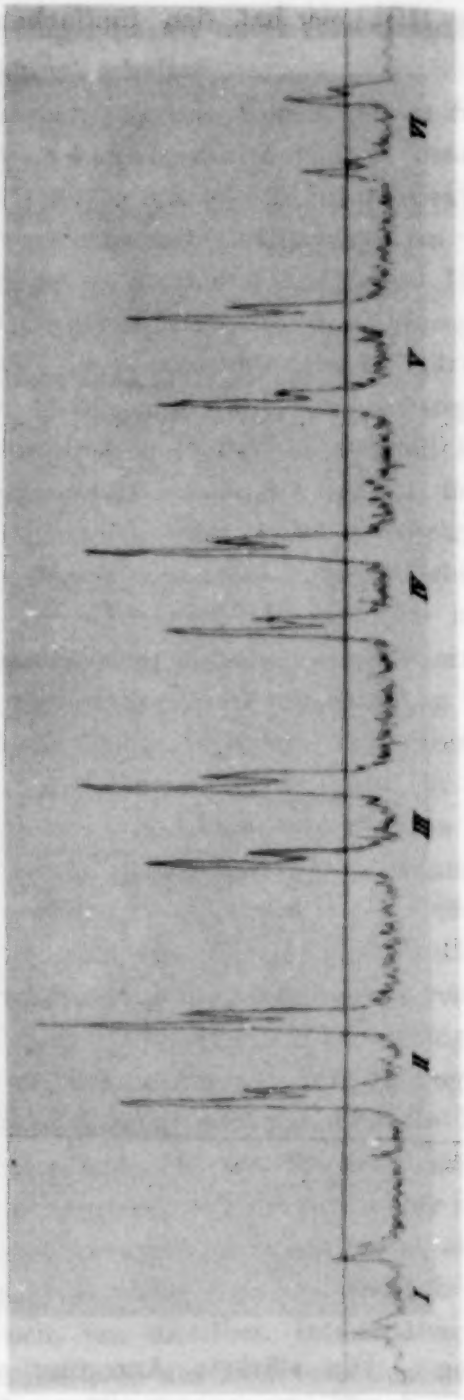


Fig. 2.
I. Cr-Antikathode. II. Fe-Antikathode. III. Co-Antikathode. IV. Ni-Antikathode. V. Cu-Antikathode. VI. Ag-Antikathode.

Ein analoger Versuch wurde unter Verwendung von Eisen als Sekundärstrahler ausgeführt. Hier wurden als Antikathodenmetalle Fe, Co, Ni, Cu und Ag verwendet. Das Ergebnis dieses Versuchs zeigt die Photometerkurve Fig. 3.

Die Intensität, die durch die Kurve I dargestellt wird, wurde unter Verwendung einer Fe-Antikathode erhalten und ist daher allein auf die Bremsstrahlung der Antikathode zurückzuführen. Die Kurven II beziehen sich auf Kobalt. Die stärksten Linien der charakteristischen Strahlung dieses Elements sind noch zu weich, um das Eisen anzuregen, nur die $K\beta_1$- und die $K\beta_2$-Linien haben eine genügende Härte. Diesen Verhältnissen entsprechend ist die Sekundärstrahlenintensität des Eisens unter Verwendung einer Kobalt-Antikathode nur um etwa das Doppelte stärker als unter Verwendung einer Fe-Anti-

kathode (analog würde sich in dem vorhergehenden Versuch das Mangan verhalten, bei dem die Verhältnisse in bezug auf das Chrom ganz entsprechend liegen). Wesentlich stärker ist die Anregung durch das Nickel (Kurve III); sie hat den fünffachen Wert der reinen Bremsstrahlen-

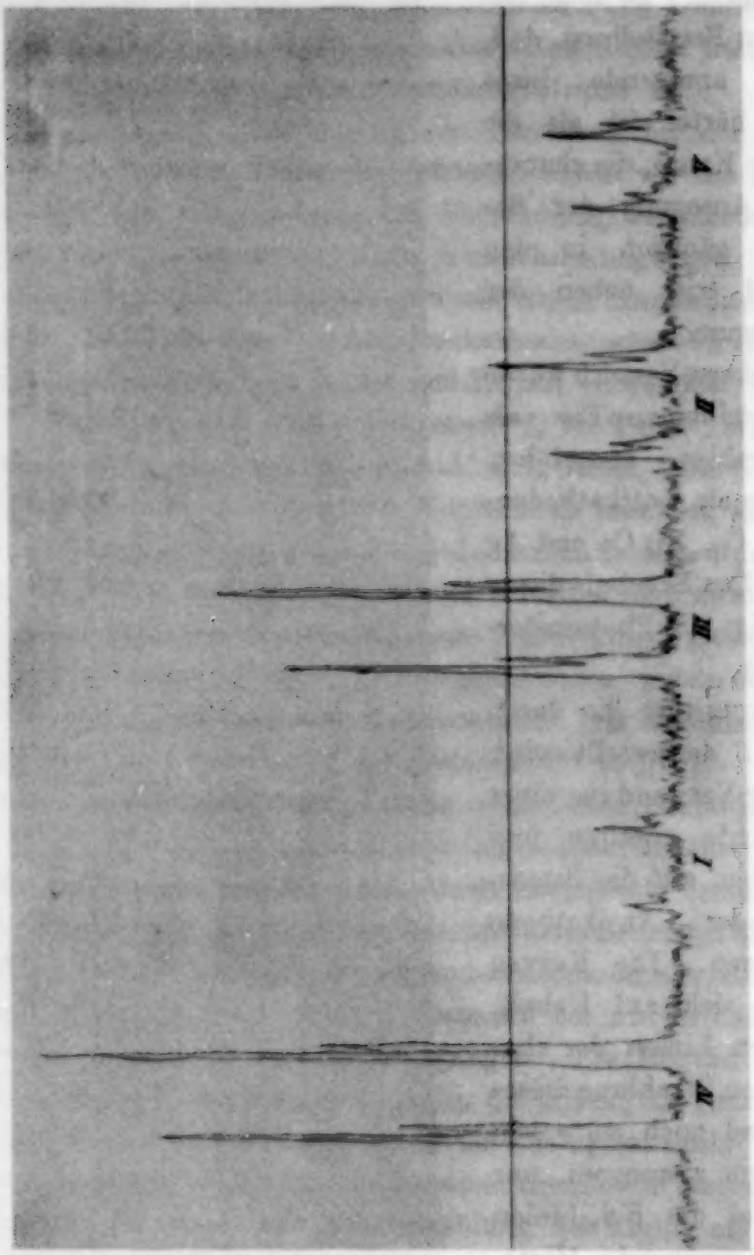


Fig. 3.
I. Fe-Antikathode. II. Co-Antikathode. III. Ni-Antikathode.
IV. Cu-Antikathode. V. Ag-Antikathode.

anregung. Die stärkste Anregung wird mit der charakteristischen Strahlung des Kupfers erzielt (Kurve IV), mit der man den 7,2fachen Wert der Bremsstrahlenanregung erreicht. Die auf das Kupfer folgenden Elemente lassen sich nicht als Antikathodenmaterial verwenden, weil sie

teilweise zu leicht schmelzbar, teilweise nicht in Blechform erhältlich sind. Es wurde daher nur noch das Silber untersucht. Wie die Kurve V zeigt, ist die mit einer Ag-Antikathode erzielte Sekundärstrahlenintensität nur um ein geringes stärker als diejenige, die wir unter Verwendung einer Eisenantikathode (reine Bremsstrahlung) erhalten.

Aus diesen Messungen ergeben sich folgende Konsequenzen für die quantitative chemische Analyse mit Sekundärstrahlen: Um in dem oben besprochenen Wellenlängenbereich eine möglichst intensive Sekundärstrahlung zu erhalten, hat man als Antikathodenmaterial ein Metall zu verwenden, dessen charakteristische Strahlung um etwa 150 bis 200 X-E. kurzwelliger ist als die Absorptionsbandkante des anzuregenden Elements. Aber auch Elemente, deren charakteristische Strahlung um 200 bis 600 X-E. kurzwelliger ist als die Kante des anzuregenden Elements, regen dessen Sekundärstrahlung noch kräftig an und können daher mit Vorteil als Antikathodenmaterial verwendet werden, falls die vorhergehenden Elemente nicht zugänglich sind. Da es vorkommen kann, daß keines der in Frage kommenden Elemente in metallischer, lötbarer Form erhältlich ist, haben wir untersucht, ob man eine kräftige Anregung durch die charakteristische Strahlung eines Elements erreichen kann, welches sich in Pulverform oder in Form einer Verbindung in eine Antikathode aus anderem Material eingerieben befindet. Wir nahmen die Fe-$K\alpha$-Linie unter Verwendung einer Silberantikathode auf, in welche Cu-Pulver (durch Feilen hergestellt) bzw. CuO-Pulver eingerieben wurde. Zum Vergleich haben wir noch eine Aufnahme unter Verwendung einer massiven Kupfer-Antikathode ausgeführt. Es wurden wieder sämtliche Aufnahmen auf demselben Film gemacht und für jede Antikathode je 6 bzw. 8 Minuten exponiert. Das Ergebnis zeigt die Photometerkurve Fig. 4. Mit der Antikathode, welche das Kupfer in Pulverform in Silber eingerieben enthält, bekommt man Intensitäten, welche nur um 14% geringer sind als die mit der massiven Kupferantikathode erzielten. Für das Kupferoxyd beträgt die Differenz 28%. Man kann also das Element, mit dessen charakteristischer Strahlung man anregen will, in Pulverform oder in Form einer Verbindung in eine Antikathode aus einem anderen Metall einreiben und wird mit einer so bereiteten Antikathode nur unwesentlich längere Expositionszeiten aufwenden müssen, um dieselben Intensitäten zu erhalten, wie mit einer massiven Antikathode aus dem betreffenden Metall. In einzelnen Fällen wird man zweckmäßig auch elektrolytisch niedergeschlagenes Metall als Antikathodenoberfläche benutzen.*

* Vgl. H. Seemann, P. Gallitelli und O. Kantorowitz, l. c.

Zu den obigen Feststellungen sei bemerkt, daß das Ergebnis unserer Messungen der Wellenlängenabhängigkeit der Sekundäranregung im wesentlichen mit den Resultaten übereinstimmt, die Barkla und seine Mitarbeiter* bereits vor Laues Entdeckung gewonnen haben. Barkla fand, daß nach dem Überschreiten der Grenzfrequenz die Emission der Sekundärstrahlen stark zunimmt, ein Maximum erreicht, und dann langsam wieder abnimmt.

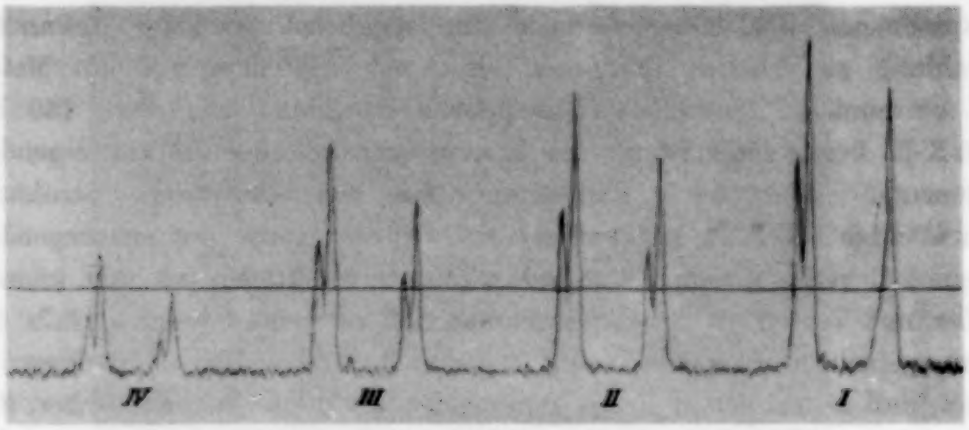


Fig. 4.
I. Massive Cu-Antikathode. II. Ag-Antikathode mit Cu-Pulver.
III. Ag-Antikathode mit CuO. IV. Ag-Antikathode.

Allerdings finden wir zwischen den Messungen Barklas und den unsrigen eine kleine Differenz, die darin besteht, daß wir beim Eisen die stärkste Anregung durch die charakteristische Strahlung des Kupfers erreichten, während nach Barkla die Strahlen des Nickels die Sekundärstrahlung des Eisens am stärksten anregen sollen. Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand, sowie über die Frage, wie weit die Emission der Absorption parallel verläuft, sind im Gange.

Der Nachweis kleiner Mengen leichter Elemente nach der Sekundärstrahlmethode wird durch die mangelhafte Fluoreszenzausbeute in leichten Atomen ungünstig beeinflußt. Während z. B. beim Molybdän nach Compton** von je 100 absorbierten Quanten 68 als Fluoreszenzquanten emittiert werden, beträgt die Fluoreszenzausbeute beim Nickel 34%, beim Argon nur noch 7%***. Auch die Absorptionsverhältnisse liegen ungünstiger für leichte Atome. Diese beiden Faktoren werden nur teilweise dadurch kompensiert, daß die photographische Wirksamkeit der weichen Strahlen größer ist als die der harten.

* Vgl. z. B. Phil. Mag. **17**, 739, 1909.
** A. H. Compton, Phil. Mag. **8**, 972, 1929.
*** P. Auger, Ann. de phys. **6**, 183, 1926.

6. Die Abhängigkeit der Intensität der Sekundärstrahlung von Stromstärke und Spannung. Unter Verwendung einer Kupferantikathode und eines Fluoreszenzschirmes, gleichfalls aus Kupfer, haben wir für unsere Anordnung die Intensität der Sekundärstrahlung der Kupfer-$K\alpha_1$-Linie in Abhängigkeit von der angewandten Spannung und Stromstärke ermittelt. Das Ergebnis dieser Versuche, bei denen die Bremsstrahlung allein anregend wirkte, zeigt Fig. 5. In einem zweiten Versuch diente als Sekundärschirm ein Eisenblech. Es erfolgte demnach

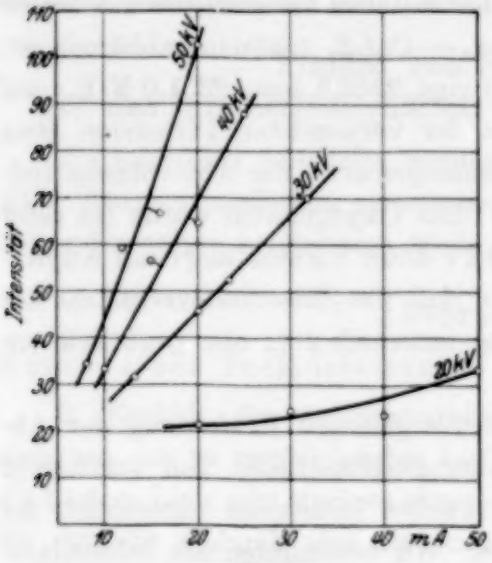


Fig. 5.
Abhängigkeit der Intensität der Sekundärstrahlung von der Stromstärke bei gegebener Spannung.
(Anregung durch charakteristische Strahlung und Bremsstrahlung.)

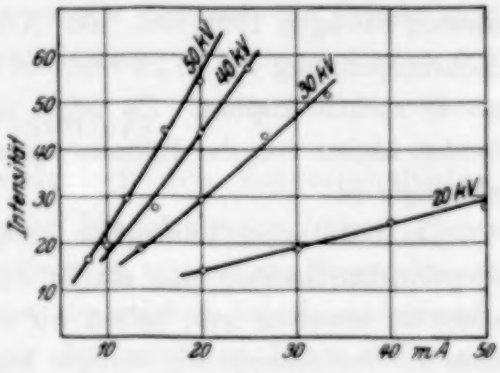


Fig. 6.
Abhängigkeit der Intensität der Sekundärstrahlung von der Stromstärke bei gegebener Spannung.
(Anregung durch Bremsstrahlung.)

hier eine gemischte Anregung (Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung). Das Ergebnis zeigt Fig. 6. Wie zu erwarten war, ist es vorteilhafter, bei gegebener Leistung eine hohe Spannung und eine geringere Stromstärke anzuwenden als umgekehrt.

7. Die Spannungsabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses zweier Vergleichslinien. Werden zwei Elemente, deren Linien verglichen werden sollen, unmittelbar durch Kathodenstrahlen angeregt, so ist das Intensitätsverhältnis der beiden Vergleichslinien praktisch unabhängig von der Röhrenspannung, sofern nur die Absorptionsbandkanten der beiden Elemente nicht zu weit voneinander entfernt sind und die Röhrenspannung die Anregungsspannungen der Linien wesentlich übertrifft. Wird hingegen mit Fluoreszenzerregung gearbeitet, so liegen die Verhältnisse wesentlich verwickelter. Bei dieser Methode werden die Linien, wie oben gezeigt

wurde, teilweise durch die charakteristische Strahlung, teilweise durch die Bremsstrahlung der Antikathode erregt. Was die erstere Strahlungsart anbetrifft, so ist durch sie eine Verschiebung des Intensitätsverhältnisses bei einer Spannungsänderung nicht zu erwarten. Anders hingegen beim Bremsspektrum. Da die Intensitätsverteilung des Bremsspektrums eine Spannungsabhängigkeit aufweist, so wäre es möglich, daß das Intensitätsverhältnis der zwei zu vergleichenden Linien auch bei einer verhältnismäßig hohen Röhrenspannung eine merkliche Spannungsabhängigkeit zeigt. Um diese Frage zu klären, haben wir festzustellen versucht, ob das Intensitätsverhältnis des Linienpaares $NdL\alpha_1 - CeL\beta_1$ spannungsabhängig ist. Die Wellenlängen dieser beiden Linien sind 2365,3 bzw. 2351,0 X-E.: auf der Platte sind die beiden Linien bei der verwendeten Dispersion etwa 1 mm voneinander entfernt. Die Wellenlängenwerte der Absorptionsbandkanten betragen 1992 bzw. 2007 X-E. Das Oxydgemisch wurde bei einer Röhrenspannung von 20 kV und von 40 kV unter Verwendung einer Kupferanode spektroskopiert. Es zeigte sich, daß das Intensitätsverhältnis der beiden Linien von der Röhrenspannung innerhalb 2%, also praktisch unabhängig ist.

Da bei diesem Linienpaar infolge der geringen Entfernung der Absorptionsbandkanten eine starke Spannungsabhängigkeit von vornherein nicht zu erwarten war, haben wir ein zweites Linienpaar untersucht, bei dem die Verhältnisse ungünstiger liegen. Wir bestimmten das Intensitätsverhältnis von $VK\alpha_2$ ($\lambda = 2502$) und $TiK\beta_1$ ($\lambda = 2509$) bei verschiedenen Spannungen. Die diesen Linien entsprechenden Absorptionsbandkanten haben eine Wellenlängendifferenz von 229 X-E. Dies ist etwa die obere Grenze, die man für die Entfernung der Kanten bei der Wahl der Vergleichslinien aus später zu besprechenden Gründen in den meisten Fällen zieht; es werden also nur in seltenen Fällen ungünstigere Verhältnisse auftreten, als sie in diesem Beispiel vorliegen. Wir bestimmten das Intensitätsverhältnis der beiden Linien bei Röhrenspannungen von 20, 35 und 50 kV. Als Antikathodenmaterial diente Eisen. Auch in diesem Falle ließ sich keine meßbare Spannungsabhängigkeit feststellen. Die Intensitäten wurden mikrophotometrisch gemessen; die Werte für das Intensitätsverhältnis der Linien bei den drei Spannungen stimmten gleichfalls bis auf 2% überein.

Glocker und Schreiber untersuchten einen ähnlichen Fall. Sie bestimmten das Intensitätsverhältnis von $VK\alpha$ und $TiK\alpha$, also von Linien, welche zu denselben Absorptionsbandkanten gehören wie die von uns untersuchten. Sie variierten die Spannung zwischen 40 und 80 kV

und fanden einen schwachen Gang des Intensitätsverhältnisses mit der Spannung zugunsten der Vanadiumlinie.

Die Feststellung, daß das Intensitätsverhältnis auch für Linien, deren Anregungsgrenzen weit voneinander entfernt sind, unabhängig von der Spannung ist, welche an der Röhre liegt, ist insofern von Wichtigkeit, als man auf eine Konstanthaltung der Spannung während des Betriebes nicht zu achten braucht. Die Notwendigkeit einer Konstanthaltung würde besonders bei längeren Belichtungen eine wesentliche Erschwerung der Methode bedeuten.

Einfluß von Fremdsubstanzen auf das Intensitätsverhältnis der zu vergleichenden Linien.

Im folgenden Abschnitt werden die Störungseffekte besprochen, die allen Emissionsmethoden gemeinsam sind, die demnach die Primär- und Sekundäranalyse in gleichem Maße beeinflussen.

I. Absorptionseffekt.

Kante eines Fremdelementes zwischen den Vergleichslinien.

8. Enthält die Analysenprobe eine Fremdsubstanz, deren Kante zwischen den zu vergleichenden Linien liegt, so vermag das Fremdelement die härtere Linie sehr stark zu absorbieren, die weichere jedoch nur schwach. Es entsteht dadurch eine Bevorzugung der weicheren Linie und somit eine Fälschung des Analysenresultats. Fig. 7 zeigt einen derartigen Fall; verglichen werden $\mathrm{Cr}K\alpha_1 = 2285$ und $\mathrm{Pr}L\beta_1 = 2254$, die störende Fremdsubstanz ist Vanadium, dessen Absorptionsbandkante bei 2265 X-E. liegt. Bei einem Gehalt von 4 Atomen Vanadium auf 1 Atom Praseodym wird das Intensitätsverhältnis der beiden Vergleichslinien um 63% geändert. Die obigen Überlegungen beziehen sich auf den üblichen Wellenlängenunterschied der zu vergleichenden Linien, der in der Regel wenige 100 X-E. nicht überschreitet. Ein Vergleich der Intensität von sehr weit voneinander entfernten Linien dürfte nur ganz ausnahmsweise in Betracht kommen, schon deshalb, weil dann die Wellenlängenabhängigkeit der Absorption, der photographischen Wirksamkeit, sowie des Reflexionsvermögens des Kristalls usw. störend auftreten könnte.

Es wurde in diesem Zusammenhang auch untersucht, ob eine Fremdsubstanz, deren Absorptionsbandkante auf der langwelligen Seite dicht neben den beiden Vergleichslinien liegt, die der Kante näher liegende Linie stärker absorbiert als die entfernter liegende und auf diese Weise eine Verschiebung des Intensitätsverhältnisses verursacht. Als Beispiel haben wir

wieder das Linienpaar Cr $K\alpha_1$ und Pr $L\beta_1$ untersucht, als Fremdsubstanz diente Titan, dessen Absorptionsbandkante den Wellenlängenwert 2494 X-E. hat. Das Intensitätsverhältnis Cr zu Pr in dem mit TiO_2 verdünnten Gemisch stimmte jedoch mit demjenigen des reinen Gemisches auf 2% überein. Das Ausbleiben einer Verschiebung des Intensitätsverhältnisses

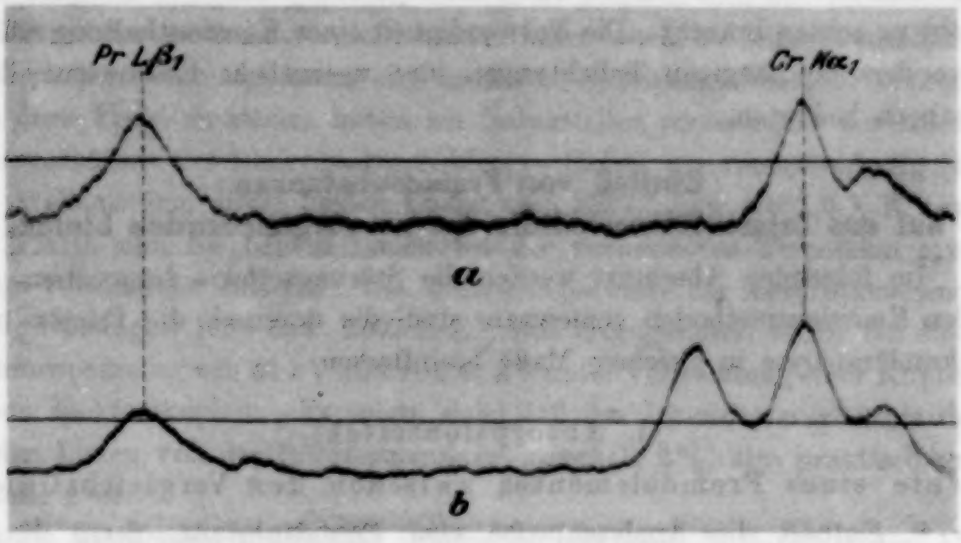


Fig. 7. a) $Cr_2O_3 + Pr_4O_7 + TiO_2$. b) $Cr_2O_3 + Pr_4O_7 + V_2O_5$.
Die in Kurve b auftretende neue Linie ist die V $K\beta_1$-Linie.

ist darauf zurückzuführen, daß die weicheren Strahlen zwar stärker absorbiert werden als die härteren, der integrale Absorptionseffekt der weicheren Strahlen dagegen auf einen kürzeren Weg zu beschränken ist als im Falle der härteren Strahlen, die weniger stark absorbiert werden, aber der Absorption auf einem längeren Wege ausgesetzt sind.

II. Anregungseffekte.

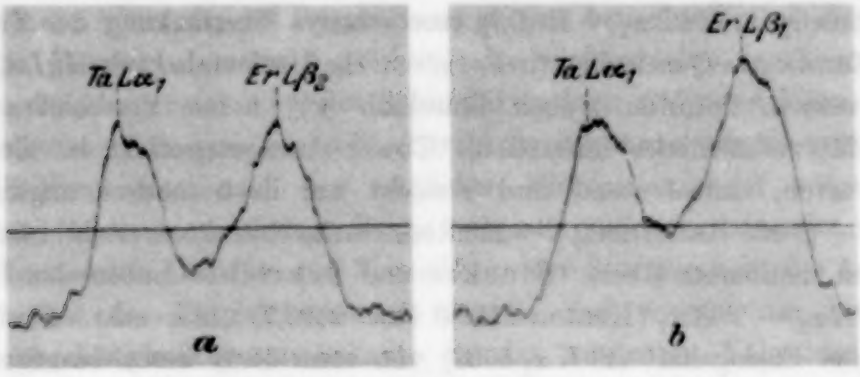
a) Linie einer Fremdsubstanz zwischen den Kanten der Vergleichselemente.

9. Liegt die starke charakteristische Strahlung eines Fremdelements zwischen den Kanten der beiden Vergleichselemente, so wird das Element mit der weicheren Kante durch die Strahlung des Fremdelements angeregt, das Element mit der härteren Kante dagegen nicht. Als Beispiel betrachten wir das Linienpaar Ta $L\alpha_1$ — Er $L\beta_2$ (Ta $L_1\lambda = 1253$, Er $L_2\lambda = 1479$)*. Zwischen diesen beiden Grenzen liegt die gesamte K-Strahlung des Zinks (Zn $K\alpha_1$ $\lambda = 1432$, $\alpha_2 = 1436$, $\beta_1 = 1293$ X-E.). Enthält die Analysenprobe Zink, so wird allein das Erbium durch die

* Vgl. G. v. Hevesy und J. Böhm, ZS. f. anorg. Chem. **164**, 69, 1927.

Zinkstrahlen angeregt, und das Intensitätsverhältnis Ta : Er erleidet eine Verschiebung zugunsten des Erbiums, wie aus Fig. 8 ersichtlich ist.

Der Effekt tritt nur dann meßbar auf, wenn es sich um eine starke charakteristische Strahlung handelt. Wenn an Stelle einer K-Strahlung die L-Strahlung eines Elements in dem betreffenden Wellenlängenbereich liegt, ist der Effekt schon wesentlich geringer. So wird das Intensitätsverhältnis Nd $L\alpha_1$ — Ce $L\beta_1$ durch einen Zusatz von Samariumoxyd



a) Ohne Zn O. Fig. 8. b) Mit Zn O.

(10 Atome Sm : 1 Atom Ce) nicht merklich verändert, obgleich die Samarium-$L\beta_1$-Linie zwischen den Kanten der Vergleichselemente liegt. Ein orientierender Versuch mit Cr $K\alpha_1$ und Pr $L\alpha_1$, deren Wellenlängen und Kanten nahe beieinander liegen, ergab, daß bereits die $K\alpha_1$-Linie mehr als fünfmal so stark ist wie die $L\alpha$-Linie; dies macht es verständlich, daß der Anregungseffekt bei der L-Strahlung nicht oder nur schwach auftritt.

Ein Spezialfall des obigen Störungseffektes ist die Anregung des einen Vergleichselements durch die Strahlung des anderen, wie wir es z. B. im Falle des Hafniums (Hf $L\beta_1$ — Cp $L\beta_2$) sowohl bei Primär- wie Sekundäranalysen gefunden haben. Im Gemisch von HfO_2 und Cp_2O_3 vermag die Hf $L\beta_2$-Linie das Cassiopeium anzuregen. Während im reinen Gemisch der Oxyde Liniengleichheit dann gefunden wird, wenn HfO_2 und Cp_2O_3 im Verhältnis 1 : 1,9 gemischt werden, muß man im verdünnten Gemisch der Oxyde in dem Verhältnis 1 : 2,6 mischen, um Liniengleichheit zu bekommen. Bereits eine Verdünnung von 5 Atomen Zr zu 1 Atom Hf genügt, um die Anregung des Cp durch die Hf-Strahlung zu unterdrücken. Den Nachweis eines analogen Effektes haben Günther und Stransky* bei Nickel und Kobalt auf einem indirekten Wege erbracht. Es muß daher die Untersuchung konzentrierter Gemische unter Berücksichtigung dieses Effektes erfolgen.

* ZS. f. phys. Chem. **118**, 257, 1925.

b) Linie einer Fremdsubstanz neben den beiden Absorptionsbandkanten der Vergleichselemente, auf der kurzwelligen Seite.

Liegt die charakteristische Strahlung einer Fremdsubstanz auf der kurzwelligen Seite dicht neben den Absorptionsbandkanten der beiden Vergleichslinien, so werden durch diese Strahlung zwar beide Vergleichselemente angeregt, jedoch in verschiedenem Maße; das Element mit der benachbarten Kante wird stärker ansprechen als dasjenige mit der entfernteren Kante. Von der obigen Überlegung ausgehend, suchten wir bei dem Linienpaar Ta $L\alpha_1$ — Er $L\beta_2$ eine relative Verstärkung der Ta-Linie durch Zusatz von Quecksilber (in Form von HgS; störende Linie Hg $L\alpha_1$ 1239) nachzuweisen, konnten jedoch innerhalb 4% keine Verschiebung des Intensitätsverhältnisses feststellen. Dieser Anregungseffekt ist also, wie zu erwarten, unbedeutend und erreicht nur in besonders ungünstigen Fällen — große Entfernung der Kanten, starke charakteristische Strahlung — einen meßbaren Wert. Glocker und Schreiber haben das Linienpaar V $K\alpha_1$ — Ti $K\alpha_1$ (Kanten 2265,3 bzw. 2493,7) untersucht. Sie fanden bei einem Eisengehalt (Fe $K\alpha_1$ 1932) von etwa 80% des Gesamtgewichts eine Verstärkung der Vanadiumlinie um 4%. Der störende Effekt trat hier deshalb in meßbarer Stärke auf, weil die Anregung von der starken K-Strahlung herrührt.

10. Wie aus dem folgenden Beispiel hervorgeht, kann auch eine Kombination der verschiedenen Störungseffekte auftreten. Wird die Intensität der Kalium-$K\alpha_1$-Linie mit der Mangan-$K\beta_1$-Linie zweiter Ordnung verglichen, so tritt in der Gegenwart großer Calciummengen sowohl eine selektive Schwächung der Manganlinie wie eine selektive Anregung der Kaliumlinie ein. Der erstere Effekt ist darauf zurückzuführen, daß die Absorptionsbandkante des Kaliums zwischen den Vergleichslinien liegt, der zweite darauf, daß das K-Spektrum des Calciums zwischen den zu den Vergleichslinien gehörigen Absorptionsbandkanten gelegen ist. Beide Wirkungen liegen in derselben Richtung und haben zur Folge, daß bei der Gegenwart von 5 Atomen Calcium auf 1 Atom Kalium — bei einem Absolutgehalt von 4% Kalium in SiO_2 — die Verschiebung des Linienintensitätsverhältnisses 10% zugunsten des Kaliums beträgt. Wenn die Grundsubstanz aus reinem CaO besteht, dem man 4% Kalium und die entsprechende Manganmenge zusetzt, so wird das Intensitätsverhältnis um 300% verschoben.

Ein zweites Beispiel ist das folgende: Es wird das Intensitätsverhältnis der Fe- und Dy-Linien unter Verwendung einer Kupferantikathode untersucht. In der Gegenwart von 10 Atomen Chrom pro

Atom Eisen wurde eine Verschiebung des Intensitätsverhältnisses von $FeK\alpha_2 : DyL\beta_1$ zugunsten des Eisens festgestellt. Der störende Effekt entstand folgendermaßen: Anregend wirkt ein Gemisch von charakteristischer Kupferstrahlung und Bremsstrahlung, wobei der Anteil der charakteristischen Strahlung, welche das Dysprosium erregt, infolge der Nähe der Dy-Kanten zu den Kupferlinien ein größerer ist als beim Eisen. Setzen wir jetzt Chrom dem Gemisch zu, das infolge der Nähe seiner Kanten die charakteristische Strahlung des Kupfers ebenfalls stark absorbiert, so wird dadurch die Anregung des Dysprosiums stärker benachteiligt als das Eisen, und die Eisenlinie erscheint stärker. In solchen selten vorkommenden Fällen, die übrigens nur bei der Sekundärmethode auftreten können, muß vermieden werden, eine gemischte Strahlung zur Anregung zu verwenden.

11. Fragt man nach der möglichen Eliminierung der aufgezählten Störungseffekte, so muß diese Frage folgendermaßen beantwortet werden. Die allgemeinste Methode zur Vermeidung der Störungen ist die folgende: Man wähle das Vergleichselement derart, daß sowohl die Linie wie die dazugehörige Absorptionskante in der nächsten Nähe der korrespondierenden Größen des zu bestimmenden Elements liegen. Denn je weitgehender diese Bedingung erfüllt ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, daß Absorptionsbandkanten oder die charakteristische Strahlung von Fremdelementen einen störenden Einfluß auf die Analyse ausüben. Sind solche Linien auffindbar, so können die besprochenen Störungseffekte kaum auftreten. Im folgenden seien einige dieser idealen Linienpaare angegeben (Tabelle 1):

Tabelle 1.

Zu bestimmendes Element	Linie λ in X-E.	Kante λ in X-E.	Vergleichselement	Linie λ in X-E.	Kante λ in X-E.
U	$L\beta_1$ 718	592	Mo	$K\alpha_2$ 712	618
Pt	$L\alpha_1$ 1310	1070	Ta	$L\beta_3$ 1303	1058
In	$L\alpha_1$ 3764	3313	Cd	$L\beta_1$ 3730	3322
Cd	$L\alpha_1$ 3948	3496	Ag	$L\beta_1$ 3927	3505
Mo	$L\alpha_1$ 5394	4904	Nb	$L\beta_1$ 5480	5012
Rb	$L\alpha_1$ 7303	6841	Si	$K\alpha_1$ 7109	6731
Ge	$K\beta_1$ 1126	1115	Ta	$L\gamma_1$ 1135	1112
Ni	$K\beta_1$ 1497	1489	Er	$L\beta_2$ 1511	1480
Ti	$K\beta_1$ 2509	2494	Cs	$L\beta_2$ 2506	2466
S	$K\beta_1$ 5021	5012	Mo	$K\beta_2$ 4909	4904
Al	$K\beta_1$ 7941	7947	Br	$L\beta_1$ 8108	7727
Mg	$K\beta_1$ 9535	9511	As	$L\beta_1$ 9394	(9300)

Können so günstige Linienpaare nicht gefunden werden, so ist eine zuverlässige Analyse ohne Kenntnis zum mindesten der qualitativen

Zusammensetzung der Probe nicht immer möglich. Hat man sich überzeugt, daß störende Beimengungen in größerer Menge vorliegen, und ist man in der Lage, deren Menge zu schätzen, so kann das Mischungsverhältnis für Liniengleichheit für diesen speziellen Fall besonders ermittelt werden. Hat man sich z. B. überzeugt, daß in einer Tantalprobe in einer beträchtlichen Konzentration Zink vorkommt, so wird das Mischungsverhältnis $Ta_2O_5 : Er_2O_3$ zunächst für diesen Fall festgestellt und mit dem so ermittelten Faktor die Analyse ausgeführt.

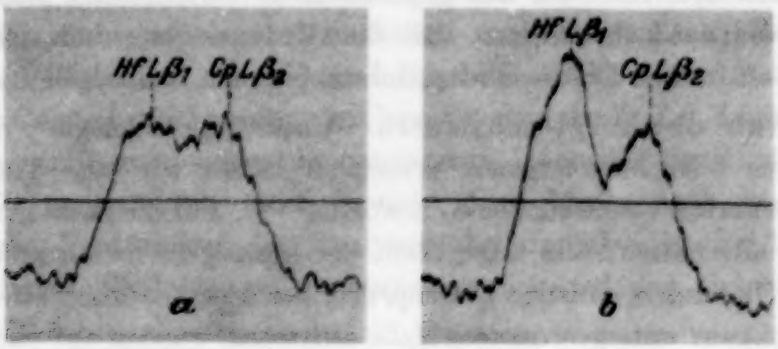
In speziellen Fällen, insbesondere wenn das zu bestimmende Element in sehr geringer Konzentration vorliegt, bedient man sich einer von K. Kimura* angegebenen Methode. Diese besteht darin, daß man den Faktor für das Vergleichslinienpaar in der Analysenprobe selbst bestimmt, wobei die störenden Effekte automatisch mit berücksichtigt werden. Hat man z. B. Tantal mit Erbium in Gegenwart von sehr viel Zink zu bestimmen, so setzt man der Probe eine größere Menge Tantal und dann so viel Erbiumoxyd zu, daß Liniengleichheit auftritt. Mit dem so ermittelten Faktor bestimmt man dann den Tantalgehalt der Probe. Allerdings ist jetzt das Verhältnis Erbium zu Zink größer, als es in der ursprünglichen Probe war.

Es sei zu dem Obigen bemerkt, daß die störenden Effekte mit wenigen Ausnahmen nur dann auftreten, wenn die Fremdsubstanz in großem Überschuß vorhanden ist, und daß deshalb eine quantitative röntgenspektroskopische Analyse in den meisten Fällen ohne besondere Berücksichtigung der Störungseffekte mit Erfolg ausgeführt werden kann. Wie weit die Anwendbarkeit der quantitativen röntgenspektroskopischen Methode geht, erhellt aus folgendem ganz extremen Beispiel. Zur quantitativen Bestimmung des Kaliums ($K\alpha_1$ 3734 X-E.) verwendet man mangels einer besseren Vergleichslinie die Mn-$K\beta_1$-Linie (1906 X-E.) in zweiter Ordnung. Trotz der weitgehenden Abweichung vom Grundsatz, stets Linien von möglichst gleicher Wellenlänge zu verwenden, und den auf S. 89 für diesen speziellen Fall besprochenen Störungseffekten ließen sich, wie Versuche von J. Calvert ergaben, Kaliumbestimmungen in landwirtschaftlichen Bodenproben mit Erfolg ausführen.

12. Es ist häufig von Wichtigkeit, unaufgeschlossene Minerale quantitativ zu analysieren. Die Sekundärstrahlenmethode hat den großen Vorteil, die Durchführung solcher Analysen auch in solchen Fällen zu ermöglichen, in denen die Primärmethode versagt, denn der Kathodenstrahlen-

* ZS. f. phys. Chem. **128**, 394, 1927.

effekt — Erwärmung, Verbindungsbildung, Aufladung und deren Folgeerscheinungen — fällt fort. Daß auch die in Kapitel 8 bis 10 besprochenen prinzipiellen Störungseffekte, die im Erregungsmechanismus der Röntgenspektren begründet sind, das Analysenergebnis häufig nicht merklich stören, zeigt z. B. die Analyse des Minerals Cyrtolith, das über 20 verschiedene Bestandteile enthält. Wir analysierten dieses Mineral auf seinen Hafniumgehalt, wobei Cassiopeium als Vergleichssubstanz diente.



a) Sekundär. b) Primär.
Fig. 9. Analyse des unaufgeschlossenen Cyrtoliths.

Das Linienpaar Hafnium—Cassiopeium gehört durchaus nicht zu denen, die wir in Tabelle 2, S. 99, unter den besonders günstigen aufgezählt haben. Trotzdem zeigte die Analyse des unaufgeschlossenen Minerals und des aus dem Mineral extrahierten ZrO_2—HfO_2-Gemisches dasselbe Ergebnis, wenn die Analyse mit Sekundärstrahlen ausgeführt wird. Wie wichtig die Anwendung von Sekundärstrahlen in solchen Fällen ist, zeigt die Fig. 9, welche die Analyse des unaufgeschlossenen Minerals mit Primär- bzw. Sekundärstrahlen zeigt. Eine gleichzeitige Analyse des extrahierten Zirkonoxyd-Hafniumoxydgemisches zeigt, daß das Ergebnis der Sekundärstrahlenanalyse das richtige ist. Der Unterschied zwischen dem Ergebnis der Primär- und Sekundäranalyse des unaufgeschlossenen Materials ist nicht immer so ausgeprägt. Im Falle eine Cyrtoliths aus Ontario (Kanada) ergaben sich die nicht sehr verschiedenen Werte von 2,40% und 2,44%.

Die meisten Bestandteile der unaufgeschlossenen Minerale können mit Hilfe der Sekundärstrahlenmethode quantitativ bestimmt werden, wenn sie in einer Konzentration von mindestens etwa 0,1‰ vorliegen. Der Bestimmung noch geringerer Mengen stehen keine prinzipiellen Schwierigkeiten entgegen.

Eine wichtige Rolle kommt der Röntgenspektroskopie bei der Feststellung der weitgehenden Reinheit von Präparaten zu. Man verfährt dabei so, daß man sich von der Anwesenheit von Verunreinigungen über-

zeugt, die sich noch in einer Konzentration von 1 : 10000, in speziellen Fällen noch in wesentlich geringeren Konzentrationen feststellen lassen. So konnten Eddy, Laby und Turner* in Metallegierungen noch 1 Teil Eisen in 300000 Teilen Zink nachweisen.

Zur Ermittlung des Reiheitsgrades des Präparats bestimmt man die Verunreinigung quantitativ, da sich diese relativ viel genauer ermitteln läßt, als die Hauptmenge des Präparats. So wird man bei der Bestimmung der Reinheit von Hafnium den gegebenenfalls vorhandenen Zirkon-Niob-Gehalt quantitativ bestimmen, bei der Untersuchung von Rhenium** den Mo-Gehalt, bei der des Protactiniums*** den Tantalgehalt usw.

13. Wahl der Vergleichslinien. Unter Zugrundelegung der in den Abschnitten 8 ff. besprochenen Prinzipien haben wir eine Tabelle von empfehlenswerten Vergleichslinien entworfen****. Für die meisten Elemente sind zwei alternative Fälle angegeben, der günstigere ist an erster Stelle genannt. Besonders günstige Linienpaare, bei denen Störungseffekte nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maße auftreten, wurden mit einem Stern bezeichnet. In der ersten Tabelle stehen die Vergleichslinien, die zweite enthält eine Liste der störenden Substanzen, wobei unter A die Elemente angeführt sind, deren charakteristische Strahlung zwischen den Kanten der Vergleichselemente liegt, unter B diejenigen Elemente, deren Kanten zwischen die Linien der Vergleichselemente fallen. Die auf S. 92 besprochene verhältnismäßig geringe Störung (Linie einer Fremdsubstanz neben den beiden Absorptionskanten der Vergleichselemente) wurde in die Tabelle nicht aufgenommen. Bei der Auswahl der Linien haben wir auch auf gewisse chemische Gesichtspunkte Rücksicht genommen. Zum Nachweis einer seltenen Erde haben wir z. B. keine andere seltene Erde oder Elemente der Erdsäuren als Vergleichssubstanz in Vorschlag gebracht, auch wenn die Linie eines solchen Elements sehr günstig gelegen wäre, da ja in der Regel alle seltenen Erden gleichzeitig vorkommen. Wir haben vermieden, beim Nachweis des Thalliums Blei, beim Nachweis des Platins Iridium u. dgl. als Vergleichssubstanz zu verwenden. Das Heranziehen seltener Elemente zu Vergleichszwecken hat den großen Vorteil, daß die Wahrscheinlichkeit,

---

* C. E. Eddy, T. H. Laby und A. H. Turner, Proc. Roy. Soc. London **124**, 249, 1929; C. E. Eddy und T. H. Laby, ebenda **127**, 20, 1930.

** J. und W. Noddack, ZS. f. anorg. Chem. **181**, 4, 1929.

*** H. Beuthe und A. v. Grosse, ZS. f. Phys. **61**, 170, 1930.

**** Ein solcher Vorschlag wurde bereits bei einer früheren Gelegenheit von G. v. Hevesy und J. Böhm (l. c.) gemacht, doch wurden in der dort angegebenen Tabelle die in der vorliegenden Abhandlung besprochenen Störungseffekte noch nicht alle berücksichtigt.

daß ein solches Element in der Analysenprobe von vornherein in nennenswerten Mengen enthalten ist, eine sehr geringe ist. Die Beschaffung solcher Elemente bereitet zwar unter Umständen Schwierigkeiten, doch sei ausdrücklich hervorgehoben, daß es nicht erforderlich ist, sie in reinem Zustand zu verwenden, sondern es leistet bereits ein etwa 10% des Elements enthaltendes Gemisch in den meisten Fällen schon vorzügliche Dienste.

Während wir bestrebt waren, womöglich die stärkste Linie des nachzuweisenden Elements heranzuziehen, ließen wir als Vergleichslinien der zugesetzten Substanz unter Umständen auch schwächere Linien zu, in einzelnen Fällen sogar die $L\beta_3$- und $L\beta_4$-Linie. Will man z. B. 1‰ Niob in einem Gemisch nachweisen, und benutzt man die Zr-$L\beta_3$-Linie zum Vergleich, so muß man wegen der geringeren Intensität der letzteren zwar 30‰ Zirkon zusetzen, doch bewirkt diese Menge noch immer keine wesentliche Verdünnung der Analysensubstanz. Die in der Tabelle berücksichtigten Wellenlängen beschränken sich auf das Gebiet von 900 bis 8000 X-E.

Zusammenfassung. Die von Coster und Druvesteyn angegebene Fluoreszenzstrahlröhre, bei welcher sich der Sekundärstrahler auf dem Richtzylinder der Glühkathode befindet, bewährt sich dank ihrer großen Lichtstärke vorzüglich zur Ausführung von quantitativen röntgenspektroskopischen Analysen. Nur in Spezialfällen (Untersuchung von Flüssigkeiten u. dgl.) verwendet man besser eine Röhre, bei welcher der Sekundärstrahler sich außerhalb des Hochvakuums befindet.

Um große Linienintensitäten zu erreichen, ist es erforderlich, ein Antikathodenmaterial zu wählen, dessen charakteristische Strahlung die zu vergleichenden Linien kräftig anzuregen vermag.

Unter Verwendung einer Kupferantikathode ist die Sekundärstrahlung des Eisens (bei einer Gleichspannung von 32 kV) sechsmal stärker als unter Verwendung einer Eisenantikathode. Die stärkste Anregung von Linien in der Gegend von 1500 X-E. erfolgt durch ein Antikathodenmaterial, dessen charakteristische Strahlung um 150 bis 200 X-E. kurzwelliger ist als die anzuregende Kante. Der Abfall der Intensität der Sekundärlinie mit abnehmender Wellenlänge der anregenden Strahlung erfolgt langsam. Bei der Anregung der sekundären Chrom-K-Linie (bei einer Gleichspannung von 32 kV) fällt die Linienintensität, wenn man die Eisenkathode durch eine aus Kobalt, Nickel, Kupfer bzw. Silber ersetzt, im Verhältnis 5,44 : 4,79 : 4,58 : 3,69 : 1,67 ab. Die Bremsstrahlung bleibt hier also in ihrer erregenden Wirksamkeit hinter der zweckmäßig gewählten charakteristischen Strahlung ganz wesentlich zurück.

Das Intensitätsverhältnis von Linien, deren Anregungsgrenzen sich um nicht mehr als 250 X-E. unterscheiden, ist innerhalb 2% spannungsunabhängig.

Mit Hilfe der Sekundärstrahlenanalyse läßt sich ein Teil der Störungen, die man bei der röntgenspektroskopischen Analyse der Mineralien mit Primärstrahlen antrifft, eliminieren. Das über 20 verschiedene Bestandteile enthaltende Zirkonmineral Cyrtolith konnte unaufgeschlossen auf seinen Hafniumgehalt analysiert werden.

Bei der richtigen Wahl des Antikathodenmaterials genügt eine Expositionszeit von etwa 2 bis 3 Stunden, um 1% einer Substanz mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,01 quantitativ zu bestimmen. Diese Zeit kann weiter verkürzt werden, wenn man auf die mikrophotometrische Auswertung der Aufnahme verzichtet und die Eggert-Noddack-Günthersche Kornzählung anwendet, die sich zum Vergleich sehr schwacher Linien vorzüglich eignet.

Die folgenden störenden Effekte, die sowohl bei der Primär- wie bei der Sekundärmethode auftreten, wurden untersucht:

a) Die vorhandenen Fremdsubstanzen haben Absorptionskanten, die zwischen den zu vergleichenden Linien liegen.

b) Die Fremdsubstanzen haben starke Emissionslinien, die zwischen den Kanten der zu vergleichenden Linien liegen.

c) Die Fremdsubstanzen haben starke Emissionslinien, die auf der kurzwelligen Seite dicht neben den Anregungsgrenzen der zu vergleichenden Elemente liegen.

In allen Fällen, in denen die Linien bzw. die Kanten der zu vergleichenden Elemente nahe benachbart sind, führt die Sekundärstrahlenanalyse unter allen Umständen zu einem einwandfreien Resultat; in anderen Fällen nur dann, wenn die etwaigen Störungseffekte, die aber in vielen Fällen vernachlässigt werden können, berücksichtigt werden.

Eine Tabelle der wichtigsten Vergleichslinien wird mitgeteilt. Eine weitere Zusammenstellung enthält für jedes Linienpaar die Elemente, die das Analysenergebnis zu beeinflussen vermögen, falls sie in großem Überschuß vorhanden sind.

Dem Chemie-Sonderausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung dieser Untersuchung zu großem Dank verpflichtet. Wir danken ferner der I. G. Farbenindustrie Agfa und Prof. Eggert für die Überlassung von photographischem Material.

Freiburg i. Br., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Tabelle 2. Die wichtigsten Vergleichslinien.

	Zu bestimmendes Element	Linie λ in X-E.	Kante λ in X-E.	Vergleichselement	Linie λ in X-E.	Kante λ in X-E.
92a*	U	$L\beta_1$ 718	592	Mo	$K\alpha_2$ 712	618
b	U	$L\alpha_1$ 908	721	Sr	$K\alpha_1$ 873	770
90a*	Th	$L\alpha_1$ 953	760	Bi	$L\beta_4$ 975	757
b	Th	$L\beta_1$ 763	629	Nb	$K\alpha_1$ 745	650
83a*	Bi	$L\alpha_1$ 1141	921	Pt	$L\beta_1$ 1117	932
b	Bi	$L\beta_1$ 949	787	Th	$L\alpha_1$ 953	760
82a	Pb	$L\beta_1$ 980	813	Th	$L\alpha_1$ 953	760
b	Pb	$L\beta_1$ 980	813	Tl	$L\beta_1$ 1013	842
81a	Tl	$L\alpha_1$ 1205	978	As	$K\alpha_1$ 1173	1044
b	Tl	$L\alpha_1$ 1205	978	Pb	$L\alpha_1$ 1172	950
80a	Hg	$L\alpha_1$ 1239	1007	Tl	$L\alpha_1$ 1205	978
b	Hg	$L\alpha_1$ 1239	1007	Ge	$K\alpha_1$ 1251	1115
79a	Au	$L\alpha_1$ 1274	1038	Hg	$L\alpha_1$ 1239	1007
b	Au	$L\alpha_1$ 1274	1038	Ta	$L\beta_3$ 1303	1058
78*	Pt	$L\alpha_1$ 1310	1070	Ta	$L\beta_3$ 1303	1058
77	Ir	$L\alpha_1$ 1348	1104	Ta	$L\beta_1$ 1324	1112
76a	Os	$L\alpha_1$ 1388	1138	Hf	$L\beta_1$ 1370	1152
b	Os	$L\beta_1$ 1195	999	Tl	$L\alpha_1$ 1205	978
74a	W	$L\beta_1$ 1279	1083	Au	$L\alpha_1$ 1274	1038
b	W	$L\alpha_1$ 1473	1214	Zn	$K\alpha_1$ 1432	1296
73a	Ta	$L\beta_1$ 1324	1112	Ir	$L\alpha_1$ 1348	1104
b	Ta	$L\beta_1$ 1324	1112	Pt	$L\alpha_2$ 1321	1070
c	Ta	$L\alpha_1$ 1518	1253	Yb	$L\beta_4$ 1488	1176
72a	Hf	$L\alpha_1$ 1566	1293	Er	$L\beta_1$ 1583	1336
b	Hf	$L\beta_1$ 1371	1152	Os	$L\alpha_1$ 1388	1138
c	Hf	$L\beta_1$ 1371	1152	Cp	$L\beta_2$ 1367	1338
71a	Cp	$L\beta_2$ 1367	1338	Hf	$L\beta_1$ 1371	1152
b	Cp	$L\alpha_1$ 1616	1338	Er	$L\beta_1$ 1583	1336
70a	Yb	$L\beta_1$ 1473	1242	Au	Ll 1457	1038
b	Yb	$L\beta_1$ 1473	1242	Zn	$K\alpha_2$ 1436	1296
69a	Tu	$L\beta_1$ 1526	1284	Cu	$K\alpha_1$ 1537	1378
b	Tu	$L\alpha_1$ 1722	1429	Ni	$K\alpha_2$ 1659	1489
68a	Er	$L\beta_1$ 1583	1336	Hf	$L\alpha_1$ 1566	1293
b	Er	$L\beta_1$ 1583	1336	Co	$K\beta_1$ 1617	1602
67	Ho	$L\beta_1$ 1644	1386	Ni	$K\alpha_1$ 1655	1489
66a	Dy	$L\alpha_1$ 1905	1587	Fe	$K\alpha_1$ 1932	1741
b	Dy	$L\beta_1$ 1707	1435	Ni	$K\alpha_2$ 1659	1489
65a	Tb	$L\alpha_1$ 1971	1644	Fe	$K\alpha_1$ 1932	1741
b	Tb	$L\beta_1$ 1773	1498	Co	$K\alpha_1$ 1785	1602
64a	Gd	$L\beta_2$ 1742	1706	Fe	$K\beta_1$ 1753	1738
b	Gd	$L\alpha_1$ 2042	1706	Mn	$K\alpha_1$ 2097	1892

	Zu bestimmendes Element	Linie λ in X-E.	Kante λ in X-E.	Vergleichselement	Linie λ in X-E.	Kante λ in X-E.
63a	Eu	$L\alpha_1$ 2116	1773	Mn	$K\alpha_1$ 2097	1892
b	Eu	$L\beta_1$ 1916	1623	Fe	$K\alpha_1$ 1932	1741
62	Sm	$L\beta_2$ 1878	1841	Mn	$K\beta_1$ 1906	1892
60a	Nd	$L\alpha_1$ 2365	1992	Cr	$K\alpha_2$ 2289	2068
b	Nd	$L\gamma_1$ 1874	1838	Mn	$K\beta_1$ 1905	1892
59a	Pr	$L\beta_1$ 2254	1920	Cr	$K\alpha_1$ 2285	2068
b	Pr	$L\beta_2$ 2115	2073	Cr	$K\beta_1$ 2080	2068
58a	Ce	$L\alpha_1$ 2556	2160	Ba	$L\beta_1$ 2562	2200
b	Ce	$L\beta_1$ 2351	2008	Cr	$K\alpha_2$ 2289	2068
57	La	$L\alpha_1$ 2660	2254	Cs	$L\beta_1$ 2678	2307
56a	Ba	$L\beta_1$ 2562	2200	Ce	$L\alpha_1$ 2556	2160
b	Ba	$L\alpha_1$ 2770	2358	Ti	$K\alpha_1$ 2743	2491
55a	Cs	$L\alpha_1$ 2886	2468	J	$L\beta_1$ 2931	2548
b	Cs	$L\beta_1$ 2678	2307	La	$L\alpha_1$ 2660	2254
53a*	J	$L\alpha_1$ 3142	2712	Sb	$L\beta_3$ 3145	2633
b	J	$L\beta_1$ 2931	2548	Cs	$L\alpha_1$ 2886	2468
52a*	Te	$L\alpha_1$ 3282	2847	Sn	$L\beta_3$ 3299	2767
b	Te	$L\alpha_1$ 3282	2847	Sb	$L\beta_1$ 3218	2831
51a	Sb	$L\alpha_1$ 3432	2995	In	$L\beta_3$ 3462	2915
b	Sb	$L\beta_1$ 3218	2831	Te	$L\alpha_1$ 3282	2847
50a*	Sn	$L\beta_1$ 3378	2972	Ca	$K\alpha_1$ 3352	3064
b	Sn	$L\alpha_1$ 3592	3147	In	$L\beta_1$ 3548	3151
49a	In	$L\alpha_1$ 3764	3313	Cd	$L\beta_1$ 3730	3322
b	In	$L\beta_1$ 3548	3151	Sn	$L\alpha_1$ 3592	3147
48a*	Cd	$L\alpha_1$ 3948	3496	Ag	$L\beta_1$ 3927	3505
b*	Cd	$L\beta_1$ 3730	3322	In	$L\alpha_1$ 3764	3313
47a*	Ag	$L\alpha_1$ 4146	3684	Pd	$L\beta_1$ 4137	3715
b*	Ag	$L\beta_1$ 3927	3505	Cd	$L\alpha_1$ 3948	3496
46a*	Pd	$L\beta_1$ 4137	3715	Ag	$L\alpha_1$ 4146	3684
b	Pd	$L\alpha_1$ 4358	3902	Cd	Ll 4471	3496
45a	Rh	$L\gamma_1$ 3936	3934	Cd	$L\alpha_1$ 3948	3496
b	Rh	$L\alpha_1$ 4588	4121	Cd	Ll 4471	3496
44a	Ru	$L\alpha_1$ 4836	4360	Mo	$L\beta_2$ 4909	4904
b	Ru	$L\alpha_1$ 4836	4360	Mo	$L\beta_3$ 5000	4300
42a*	Mo	$L\alpha_1$ 5394	4904	Nb	$L\beta_1$ 5480	5012
b	Mo	$K\alpha_1$ 708	618	U	$L\beta_1$ 718	592
c	Mo	$K\alpha_1$ 708	618	Zr	$K\beta_1$ 700	687
41a*	Nb	$L\alpha_1$ 5711	5212	Zr	$L\beta_1$ 5823	5365
b	Nb	$K\alpha_1$ 745	650	Th	$L\beta_1$ 763	629
c	Nb	$K\beta_1$ 665	650	Zr	$K\beta_1$ 700	687
40a	Zr	$K\alpha_1$ 784	687	Sr	$K\beta_1$ 781	770
b	Zr	$L\alpha_1$ 6056	5561	Y	$L\beta_1$ 6198	5737
c	Zr	$L\beta_1$ 5823	5365	Nb	$L\alpha_1$ 5711	5212

	Zu bestimmendes Element	Linie λ in X-E.	Kante λ in X-E.	Vergleichselement	Linie λ in X-E.	Kante λ in X-E.
39a	Y	$L\alpha_1$ 6435	5944	Sr	$L\beta_1$ 6609	6162
b	Y	$L\beta_1$ 6198	5737	Zr	$L\alpha_1$ 6056	5561
c	Y	$K\alpha_1$ 827	726	U	$L\alpha_1$ 908	720
38a	Sr	$L\alpha_1$ 6848	6362	Rb	$L\beta_1$ 7060	(6500)
b	Sr	$L\alpha_1$ 6848	6362	Si	$K\beta_1$ 6739	6731
c	Sr	$K\alpha_1$ 873	770	U	$L\alpha_1$ 908	720
37a*	Rb	$K\beta_1$ 827	814	Pb	$L\gamma_1$ 837	813
b	Rb	$K\alpha_1$ 924	814	Bi	$L\beta_1$ 949	787
c	Rb	$L\alpha_1$ 7303	6841	Si	$K\alpha_1$ 7109	6731
35a	Br †	$K\alpha_1$ 1038	918	Hg	$L\beta_1$ 1046	870
b	Br	$K\beta_1$ 931	918	Bi	$L\beta_2$ 953	922
34a*	Se	$K\beta_1$ 990	978	Tl	$L\beta_2$ 1008	978
b	Se	$K\beta_1$ 990	978	Pt	$L\gamma_1$ 955	932
33a	As	$K\beta_1$ 1055	1044	Au	$L\beta_2$ 1068	1038
b	As	$K\beta_1$ 1055	1044	W	$L\gamma_1$ 1096	1072
32*	Ge	$K\beta_1$ 1126	1115	Ta	$L\gamma_1$ 1135	1112
30a*	Zn	$K\beta_1$ 1293	1281	Hf	$L\beta_2$ 1324	1293
b	Zn	$K\alpha_1$ 1432	1281	W	$L\alpha_1$ 1473	1213
29a	Cu	$K\alpha_1$ 1537	1378	Hf	$L\alpha_1$ 1566	1293
b	Cu	$K\alpha_1$ 1537	1378	Er	$L\beta_1$ 1583	1335
c	Cu	$K\alpha_1$ 1537	1378	Ni	$K\beta_1$ 1497	1489
28a*	Ni	$K\beta_1$ 1497	1489	Er	$L\beta_2$ 1511	1480
b	Ni	$K\beta_1$ 1497	1489	Cu	$K\alpha_1$ 1537	1378
27*	Co	$K\beta_1$ 1617	1602	Dy	$L\beta_2$ 1620	1587
26a*	Fe	$K\beta_1$ 1753	1738	Gd	$L\beta_2$ 1742	1699
b	Fe	$K\alpha_1$ 1932	1738	Dy	$L\alpha_1$ 1905	1576
c	Fe	$K\alpha_1$ 1932	1738	Nd	$L\gamma_1$ 1874	1837
d	Fe	$K\beta_1$ 1753	1738	Co	$K\alpha_1$ 1785	1602
25a	Mn	$K\beta_1$ 1906	1892	Sm	$L\beta_2$ 1878	1841
b	Mn	$K\alpha_1$ 2097	1892	Nd	$L\beta_1$ 2162	1838
24a	Cr	$K\beta_1$ 2080	2068	Pr	$L\beta_2$ 2115	2073
b	Cr	$K\alpha_1$ 2285	2066	V	$K\beta_1$ 2280	2263
23a	V	$K\alpha_2$ 2502	2265	Ce	$L\alpha_1$ 2556	2159
b	V	$K\beta_1$ 2280	2265	Ba	$L\gamma_1$ 2237	2198
22a*	Ti	$K\beta_1$ 2509	2494	Cs	$L\beta_2$ 2506	2466
b	Ti	$K\alpha_1$ 2743	2494	Ba	$L\alpha_1$ 2770	2357
21a	Sc	$K\alpha_1$ 3025	2751	Sb	$L\beta_2$ 3017	2995
b	Sc	$K\beta_1$ 2774	2751	J	$L\beta_2$ 2746	2712
20	Ca	$K\alpha_1$ 3352	3063	Sn	$L\beta_1$ 3378	2972
19a	K	$K\alpha_1$ 3734	3434	Cd	$L\beta_1$ 3730	3322
b	K	$K\alpha_1$ 3734	3434	Mn	$K\beta_1$ 1906 (2. Ordn.)	1889

† Au $L\beta_5$ 1038! (Koinzidenz).

	Zu bestimmendes Element	Linie λ in X-E.	Kante λ in X-E.	Vergleichselement	Linie λ in X-E.	Kante λ in X-E.
17a*	Cl	$K\alpha_1$ 4718	4384	Mo	$L\gamma_1$ 4711	4712
b	Cl	$K\alpha_1$ 4718	4384	Ru	$L\beta_1$ 4611	4165
16a*	S	$K\beta_1$ 5021	5012	Mo	$L\beta_2$ 4909	4904
b	S	$K\alpha_1$ 5361	5012	Zr	$L\gamma_1$ 5373	5366
15a	P	$K\alpha_1$ 6142	5774	Y	$L\beta_1$ 6198	5737
b	P	$K\alpha_1$ 6142	5774	Zr	$L\alpha_1$ 6056	5561
14a	Si	$K\alpha_1$ 7109	6731	Rb	$L\beta_1$ 7060	(6500)
b	Si	$K\beta_1$ 6739	6731	Sr	$L\beta_1$ 6609	6162
13a*	Al	$K\alpha_1$ 8319	7947	Br	$L\alpha_1$ 8357	7921
b	Al	$K\beta_1$ 7941	7947	Br	$L\beta_1$ 8108	7727
12	Mg	$K\beta_1$ 9535	9511	As	$L\beta_1$ 9394	9300 extrapol.
11	Na	$K\alpha_1$ 11884	—	Zn	$L\beta_1$ 11951	—

Tabelle 3. Störende Elemente.

A = Linien fremder Elemente zwischen den Kanten der Vergleichselemente.
B = Kanten fremder Elemente zwischen den Vergleichslinien.

92a A. Rh $K\alpha_1$
B. —
b A. Y $K\beta_1$, Nb $K\alpha_1$, Th $L\beta_1$
B. Au L_2, Pt L_3

90a A. —
B. Ir L_2
b A. Mo $K\beta_1$, Ru $K\alpha_1$
B. Bi L_1

83a A. Rb $K\alpha_1$, Au $L\gamma_1$, Br $K\beta_1$
B. Os L_1, Cp L_3
b A. Sr $K\beta_1$, Zr $K\alpha_1$
B. Pb L_1, Os L_3

82a A. Sr $K\beta_1$, Zr $K\alpha_1$, Bi $L\gamma_1$
B. Tl L_1, Ir L_2
b A. Rb $K\beta_1$, Y $K\alpha_1$
B. Os L_2, Se K, Hg L_1

81a A. Pb $L\beta_1$, Se $K\beta_1$, Br $K\alpha_1$
B. Cp L_2, Ga K, Yb L_3
b A. Bi $L\beta_1$, Th $L\alpha_1$, Pt $L\gamma_1$
B. Cp L_2, Ga K, Yb L_3

80a A. Pb $L\beta_1$, Se $K\beta_1$
B. Tu L_3, W L_1
b A. Tl $L\beta_1$, Os $L\gamma_1$, Br $K\alpha_1$, As $K\beta_1$, Au $L\beta_1$, W $L\gamma_1$, Se $K\alpha_1$
B. Yb L_2

79a A. Tl $L\beta_1$, Br $K\alpha_1$
B. Er L_3, Ta L_1, Yb L_2
b A. Br $K\alpha_1$, Hg $L\beta_1$, As $K\beta_1$
B. Tu L_2, Hf L_1, Zn K

78a A. —
B. —

77 A. —
B. Er L_2, Cp L_1, Dy L_3

76a A. Bi $L\alpha_1$
B. Yb L_1, Ho L_2, Cu K
b A. Pb $L\beta_1$, Ir $L\gamma_1$, Se $K\beta_1$
B. Cp L_2

74a A. Br $K\alpha_1$, Hg $L\beta_1$, As $K\beta_1$
B. —
b A. Hg $L\alpha_1$, Ge $K\alpha_1$, Au $L\alpha_1$, Zn $K\beta_1$
B. Dy L_2, Gd L_3

73a A. —
B. Er L_2, Cp L_1, Dy L_3
b A. Au $L\beta_1$, W $L\gamma_1$, Se $K\alpha_1$
B. —
c A. Hf $L\gamma_1$, Os $L\beta_1$, Tl $L\alpha_1$, Ga $K\beta_1$, Cp $L\gamma_1$, Hg $L\alpha_1$, Ge $K\alpha_1$
B. Ni K, Tb L_2

72a	A.	Zn $K\beta_1$, Pt $L\alpha_1$, Ta $L\beta_1$
	B.	—
b	A.	Bi $L\alpha_1$
	B.	Cu K, Ho L_2, Yb L_1
c	A.	Ir $L\beta_1$, Pb $L\alpha_1$, As $K\alpha_1$, Os $L\beta_1$, Tl $L\alpha_1$, Ga $K\beta_1$, Hg $L\alpha_1$, Ge $K\alpha_1$, Yb $L\gamma_1$, Au $L\alpha_1$, W $L\beta_1$, Zn $K\beta_1$, Pt $L\alpha_1$, Ta $L\beta_1$
	B.	—
71a	A.	siehe 72c
	B.	—
b	A.	Ga $K\alpha_1$
	B.	Dy L_1, Co K, Sm L_3
70a	A.	Br $K\alpha_1$, Hg $L\beta_1$, As $K\beta_1$, W $L\gamma_1$, Se $K\alpha_1$, Pt $L\beta_1$, Ge $K\beta_1$, Bi $L\alpha_1$, Ir $L\beta_1$, Pb $L\alpha_1$, As $K\alpha_1$, Hf $L\gamma_1$, Os $L\beta_1$, Tl $L\alpha_1$, Ga $K\beta_1$, Cp $L\gamma_1$, Hg $L\alpha_1$
	B.	Gd L_3
b	A.	Ge $K\alpha_1$, Au $L\alpha_1$, W $L\beta_1$
	B.	Dy L_2, Gd L_3
69a	A.	Zn $K\beta_1$, Pt $L\alpha_1$, Ta $L\beta_1$, Ga $K\alpha_1$, Ir $L\alpha_1$, Er $L\gamma_1$, Hf $L\beta_1$
	B.	Ho L_1, Eu L_3
b	A.	Zn $K\alpha_1$, Dy $L\gamma_1$, Yb $L\beta_1$, W $L\alpha_1$
	B.	Sm L_2, Gd L_1
68a	A.	Zn $K\beta_1$, Pt $L\alpha_1$, Ta $L\beta_1$
	B.	—
b	A.	Ga $K\alpha_1$, Ir $L\alpha_1$ Hf $L\beta_1$, Os $L\alpha_1$, Cu $K\beta_1$, Cp $L\beta_1$, Zn $K\alpha_1$, Yb $L\beta_1$, W $L\alpha_1$, Ni $K\beta_1$, Ta $L\alpha_1$, Cu $K\alpha_1$, Hf $L\alpha_1$
	B.	Dy L_1, Sm L_3
67	A.	Os $L\alpha_1$, Cu $K\beta_1$, Cp $L\beta_1$, Zn $K\alpha_1$, Dy $L\gamma_1$, W $L\alpha_1$, Yb $L\beta_1$, W $L\alpha_1$
	B.	Tb L_1
66a	A.	Er $L\beta_1$, Gd $L\gamma_1$, Cp $L\alpha_1$, Co $K\beta_1$, Ho $L\beta_1$, Eu $L\gamma_1$, Ni $K\alpha_1$, Yb $L\alpha_1$, Dy $L\beta_1$
	B.	Pr L_2
b	A.	Zn $K\alpha_2$, Yb $L\beta_1$, W $L\alpha_1$
	B.	Gd L_1, Sm L_2
65a	A.	Eu $L\gamma_1$, Ni $K\alpha_1$, Yb $L\alpha_1$, Dy $L\beta_1$, Tu $L\alpha_1$, Sm $L\gamma_1$
	B.	La L_3
b	A.	Ta $L\alpha_1$, Tu $L\beta_1$, Cu $K\alpha_1$, Hf $L\alpha_1$, Er $L\beta_1$, Gd $L\gamma_1$
	B.	Eu L_1
64a	A.	Sm $L\gamma_1$, Dy $L\beta_1$, Tu $L\alpha_1$
	B.	—
b	A.	Dy $L\beta_1$, Tu $L\alpha_1$, Sm $L\gamma_1$, Fe $L\beta_1$, Tb $L\gamma_1$, Er $L\alpha_1$, Co $K\alpha_1$, Ho $L\alpha_1$, Gd $L\beta_1$, Nd $L\gamma_1$
	B.	Ba L_3, Cr K, Pr L_1, La L_2
63a	A.	Tb $L\beta_1$, Co $K\alpha_1$, Ho $L\alpha_1$, Gd $L\beta_1$, Nd $L\gamma_1$
	B.	La L_2
b	A.	Ho $L\beta_1$, Eu $L\gamma_1$, Ni $K\alpha_1$, Yb $L\alpha_1$, Dy $L\beta_1$, Tu $L\alpha_1$, Sm $L\gamma_1$
	B.	Pr L_2
62	A.	Ho $L\alpha_1$, Gd β_1, Nd $L\gamma_1$
	B.	Ce L_3
60a	A.	Sm $L\beta_1$, Gd $L\alpha_1$
	B.	Ba L_1, Cs L_2
b	A.	Ho $L\alpha_1$, Gd $L\beta_1$
	B.	Mn K, Ce L_3
59a	A.	Fe $K\alpha_1$, Tb $L\alpha_1$, Sm $L\beta_1$, Gd $L\alpha_1$, Ce $L\gamma_1$
	B.	V K, Xe L_3
b	A.	—
	B.	La L_2
58a	A.	Nd $L\beta_1$, Sm $L\alpha_1$
	B.	—
b	A.	Gd $L\alpha_1$, Ce $L\gamma_1$
	B.	Cs L_2
57a	A.	Pr $L\beta_1$, V $K\beta_1$, Cr $K\alpha_1$
	B.	—
56a	A.	Nd $L\beta_1$, Sm $L\alpha_1$
	B.	—
b	A.	Nd $L\alpha_1$, La $L\beta_1$, Pr $L\alpha_1$
	B.	Sn L_3, Sc K
55a	A.	V $K\alpha_1$, Ti $K\beta_1$
	B.	In L_3
b	A.	Pr $L\beta_1$, V $K\beta_1$, Cr $K\alpha_1$
	B.	—
53a	A.	La $L\alpha_1$, Cs $L\beta_1$
	B.	—
b	A.	V $K\alpha_1$, Ti $K\beta_1$
	B.	In L_3

52a A. Ba $L\alpha_1$, Sc $K\beta_1$, Sb $L\gamma_1$
B. —
b A. —
B. Ag L_3

51a A. J $L\beta_1$, Sn $L\gamma_1$
B. —
b A. —
B. Ag L_3

50a A. Sc $K\alpha_1$
B. —
b A. J $L\alpha_2$
B. Th M_2

49a A. —
B. —
b A. J $L\alpha_2$
B. Th M_2

48a A. —
B. Rh L_2
b A. —
B. —

47a A. —
B. —
b A. —
B. Rh L_2

46a A. U $M\beta'$
B. —
b A. Ag $L\gamma_1$, In $L\beta_1$, Sn $L\alpha_1$, K $K\alpha_1$, In $L\alpha_1$
B. Cl K

45a A. Ag $L\gamma_1$, In $L\beta_1$, Sn $L\alpha_1$, K $K\alpha_1$, In $L\alpha_1$, Ag $L\beta_1$
B. —
b A. Ag $L\gamma_1$, In $L\beta_1$, Sn $L\alpha_1$, K $K\alpha_1$, In $L\alpha_1$, Ag $K\beta_1$
B. Bi M_2, Nb L_3

44a A. Pd $L\alpha_1$ (?), Rh $L\beta_1$, Cl $K\beta_1$, Rh $L\alpha_1$, Cl $K\alpha_1$
B. Zr L_3
b A. Pd $L\alpha_1$
B. Zr L_3

42a A. —
B. —
b A. Rh $K\alpha_1$
B. —
c A. Ru $K\alpha_1$, Nb $K\beta_1$, Th $L\gamma_1$
B. —

41a A. S $K\alpha_1$
B. P K, Y L_2
b A. Mo $K\beta_1$, Ru $K\alpha_1$
B. Bi L_1
c A. Th $L\gamma_1$
B. Ra L_2

40a A. Mo $K\alpha_1$, U $L\beta_1$, Y $K\beta_1$, Nb $K\alpha_1$, Th $L\beta_1$
B. —
b A. Nb $L\alpha_1$
B. Sr L_2
c A. S $K\alpha_1$
B. P K, Y L_2

39a A. P $K\alpha_1$, Zr $L\alpha_1$
B. —
b A. Nb $L\alpha_1$
B. Sr L_2
c A. —
B. Tl L_2, Au L_3, Hg L_1, Pt L_3, Au L_2, Hg L_2

38a A. Y $L\alpha_1$
B. —
b A. Y $L\alpha_1$
B. Rb L_1
c A. Y $K\beta_1$, Nb $K\alpha_1$, Th $L\beta_1$
B. Pt L_3, Au L_2

37a A. —
B. Hg L_1
b A. Zr $K\alpha_2$, Th $L\beta_2$
B. Pb L_1, Pt L_2
c A. —
B. —

35a A. Sr $K\alpha_1$, U $L\alpha_1$
B. As K, Au L_1
b A. —
B. Pt L_2, Pb L_1, Os L_3

34a A. —
B. Os L_2, Hg L_1
b A. Bi $L\beta_1$, Th $L\alpha_1$, Pb $L\beta_1$
B. Ir L_2, Tl L_1

33a A. Br $K\alpha_1$
B. Ta L_3
b A. Hg $L\beta_1$
B. Ta L_2, Ta L_1

32 A. —
B. —

30a A. —
B. Ho L_3
b A. Cp $L\gamma_1$, Hg $L\alpha_1$, Ge $K\alpha_1$, Au $L\alpha_1$
B. Dy L_2, Gd L_3
29a A. Pt $L\alpha_1$, Ta $L\beta_1$, Ga $K\alpha_1$, Ir $L\alpha_1$, Er $L\gamma_1$
B. Gd L_2
b A. Ga $K\alpha_1$, Ir $L\alpha_1$, Hf $L\beta_1$
B. Gd L_2, Eu L_3
c A. Os $L\alpha_1$, Ho $L\gamma_1$, Cp $L\beta_1$, Zn $K\alpha_1$, Dy $L\gamma_1$, Yb $L\beta_1$, W $L\alpha_1$
B. Tb L_2, Eu L_3, Ho L_1
28a A. —
B. Tb L_2
b A. siehe 29c
B. siehe 29c
27 A. Gd $L\gamma_1$
B. —
26a A. Sm $L\gamma_1$, Dy $L\beta_1$, Tu $L\alpha_1$
B. —
b A. Er $L\beta_1$, Gd $L\gamma_1$, Cp $L\alpha_1$, Co $K\beta_1$, Ho $L\beta_1$, Eu $L\gamma_1$ Ni $K\alpha_1$, Yb $L\alpha_1$, Tu $L\alpha_1$
B. Pr L_2
c A. Tb $L\beta_1$, Er $L\alpha_1$, Co $K\alpha_1$
B. Ce L_3, Mn K, Pr L_2
d A. Cp $L\alpha_1$, Co $K\beta_1$, Ho $L\beta_1$, Eu $L\gamma_1$, Ni $K\alpha_1$, Yb $L\alpha_1$, Tu $L\beta_1$, Dy $L\beta_1$, Tu $L\alpha_1$
B. Eu L_1
25a A. Gd $L\beta_1$, Nd $L\gamma_1$
B. Ce L_3
b A. Ho $L\alpha_1$, Gd $L\beta_1$
B. La L_2, Cs L_3
24a A. —
B. La L_2
b A. Mn $K\alpha_1$, Eu $L\alpha_1$, La $L\gamma_1$, Nd $L\beta_1$, Sm $L\alpha_1$, Ba $L\gamma_1$, Pr $L\beta_1$
B. —
23a A. Nd $L\beta_1$, Sm $L\alpha_1$, Ba $L\gamma_1$, Pr $L\beta_1$
B. J L_2, Te L_3
b A. Sm $L\alpha_2$, Pr $L\beta_1$
B. La L_1, Xe L_3
22a A. —
B. —
b A. Nd $L\alpha_1$,, La $L\beta_1$ Pr $L\alpha_1$
B. Sc K, Sn L_3
21a A. Ba $L\alpha_1$, Cs $L\alpha_1$, J $L\beta_1$,
B. —
b A. Ti $K\alpha_1$
B. Sn L_3
20 A. Sc $K\alpha_1$
B. —
19a A. Ca $K\alpha_1$, Sn $L\beta_1$, Sb $L\alpha_1$
B. —
b A. $K\alpha_1$- und $K\beta_1$-Linien der Elemente Ca—Fe
$L\alpha_1$-Linien der Elemente Sb—Dy
$L\beta_1$-Linien der Elemente Sn—Eu
$L\gamma_1$-Linien der Elemente Cd—Pr
B. K-Absorptionsbandkanten der Elemente Ca—Cr
L-Absorptionsbandkanten der Elemente Rh—Nd
17a A. Rh $L\alpha_1$, Ru $L\beta_1$
B. —
b A. Pd $L\alpha_1$, Rh $L\beta_1$
B. Mo L_2
16a A. —
B. —
b A. Nb $L\gamma_1$, Mo $L\beta_1$, Bi $M\alpha$, Pb $M\alpha$ $M\beta$, Th $M\beta$
B. —
15a A. —
B. Sr L_2
b A. Nb $L\alpha_1$
B. —
14a A. Sr $L\beta_1$
B. —
b A. Y $L\beta_1$, Y $L\alpha_1$
B. —
13a A. —
B. Se L_2
b A. —
B. —
12 A. Dy Mα
B. —
11 A. —
B. —

Zur Kenntnis des *K*-Röntgenabsorptionsspektrums der Elemente Ni, Cu und Zn.

Von **Axel E. Lindh** in Lund.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Mai 1930.)

Es wird gezeigt, daß die *K*-Absorptionsspektra der Elemente Ni, Cu und Zn von dem chemischen Zustand des absorbierenden Atoms abhängig sind. Die Feinstruktur der Absorptionskante der reinen Elemente Ni und Cu ist untersucht, und es ist gefunden, daß auf den Aufnahmen, welche die Feinstruktur zeigen, eine Doppelkante entsteht, wobei die langwellige Komponente mit derjenigen Kante übereinstimmt, die in Aufnahmen ohne Feinstruktur erhalten wird.

Die vorliegende Arbeit enthält die bisher gewonnenen experimentellen Resultate einer Untersuchung über die *K*-Absorptionsspektra der Elemente Ni, Cu und Zn, die ausgeführt worden ist, um die früher bei den Elementen 14 Si—17 Cl, 19 K—20 Ca und 22 Ti—27 Co gefundene Abhängigkeit des *K*-Absorptionsspektrums von der chemischen Bindung des absorbierenden Atoms weiter zu verfolgen*. Wie bekannt, haben Lindsay und Voorhees** in dem *K*-Absorptionsspektrum von metallischem Eisen eine komplizierte Feinstruktur auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante gefunden. Coster*** hat kürzlich eine ähnliche Struktur bei metallischem Kupfer gefunden, und in allerletzter Zeit haben Kievit und Lindsay**** mitgeteilt, daß sie bei den Elementen Ca, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn eine solche Feinstruktur nachgewiesen haben. Diese Feinstruktur, die von Lindsay und Voorhees als eine Mehrfachionisation durch die Bestrahlung gedeutet wird, ist in der vorliegenden Arbeit bei Ni und Cu wiedergefunden. Bei sämtlichen Aufnahmen wurde ein Vakuumspektrograph nach Siegbahn benutzt mit einem Abstand Drehachse—Platte von 180,38 mm. Die Spaltbreite betrug 0,08 mm, und als Kristallgitter wurde ein Kalkspatkristall benutzt ($\log 2d = 0{,}78233$). Die Röntgenröhre war eine Metallröntgenröhre mit Glühkathode.

---

* Siehe die Zusammenfassung im Handb. d. Experimentalphys. **24** [2], Röntgenspektroskopie, Kap. 10, S. 281 ff.

** G. A. Lindsay und R. H. Voorhees, Phil. Mag. **6**, 910, 1928.

*** D. Coster, Nature, Oktober 1929.

**** Ben Kievit und G. A. Lindsay, Phys. Rev. (A) **35**, 292, 1930.

A. Nickel. Bei der Aufnahme des *K*-Absorptionsspektrums von Nickel wurde als Antikathode eine Silberplatte und als Glühkathode eine mit eingebranntem, weißem Siegellack versehene Platinspirale benutzt. Von der Verwendung einer Wolframantikathode und einer Wolframspirale mußte hier abgesehen werden, weil die Absorptionskante des Nickels gerade in das Gebiet der Wolfram-*L*-Liniengruppe fällt, was die Feststellung der Existenz einer eventuell auftretenden Feinstruktur unmöglich macht. Durch die bei den Aufnahmen des Cu-Absorptionsspektrums gemachten Erfahrungen betreffs der Dicke der Absorptionsschicht wurde durch Verwendung von Absorptionsschichten geeigneter Dicke die Feinstruktur in dem Absorptionsspektrum des reinen Metalls erhalten. Insgesamt konnten auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante sechs Linien nachgewiesen werden, die Existenz der kürzestwelligen Linie ist jedoch zweifelhaft. In der Tabelle 1 sind die Wellenlängen dieser Linien wiederzufinden; sie sind nach abnehmender Wellenlänge mit griechischen Buchstaben bezeichnet. Lindsay und Voorhees* fanden bei ihrer oben erwähnten Untersuchung, daß die Absorptionskante des reinen Elements (Fe) weniger scharf war als die Absorptionskante des Elements im Molekülverband. Diese Tatsache habe ich bei den vorliegenden Untersuchungen von Ni auch feststellen können, aber mit einer gewissen Einschränkung. Es zeigt sich nämlich, daß, wenn man als Absorptionsschicht eine so dicke Ni-Folie wählt, daß die oben erwähnte Feinstruktur nicht zum Vorschein kommt, die Absorptionskante außerordentlich scharf wird; nimmt man dagegen eine Schicht passender Dicke, so daß die Feinstruktur auftritt, erhält man eine weniger scharfe Kante, die jedoch bei diesen Aufnahmen im Komparator gut zu messen war. Hierzu kommt noch, daß auf diesen Platten eine zweite langwellige Kante auftrat, die mit ziemlich großer Genauigkeit gemessen werden konnte. Die Messung gab nun das überraschende Resultat, daß die Wellenlänge dieser langwelligen Kante mit der Wellenlänge der Absorptionskante derjenigen scharfen Kante, die auf den Platten ohne Feinstruktur erhalten wurde, übereinstimmt. Es kann sein, daß dieses Verhältnis den Umstand erklären kann, daß Lindsay und Voorhees eine kürzere Wellenlänge für die Absorptionskante von metallischem Fe gefunden haben als die von mir in einer früheren Untersuchung** beobachtete Wellenlänge derselben Absorptionskante. Bei den Aufnahmen von Lindsay und Voorhees war die Feinstruktur vorhanden, was dagegen

* G. A. Lindsay und R. H. Voorhees, l. c. S. 913.

** A. E. Lindh, ZS. f. Phys. **31**, 210, 1925; s. auch Handb. d. Experimentalphysik **24** [2], Röntgenspektroskopie, Kap. 10, S. 309.

bei meinen Aufnahmen von Fe nicht der Fall war. Die beiden Kanten sind mit K_1 und K_2 bezeichnet, und die zugehörigen Daten sind in der Tabelle 1 zu finden. Die Wellenlängen der Feinstrukturlinien beziehen sich auf ihren Schwerpunkt.

Tabelle 1. K-Absorption des reinen Nickels.

Platte	Schichtdicke μ	Wellenlängen in X-Einheiten							
		K_1	K_2	α	β	γ	δ	ε	η
1 A	13	1485,07	—	—	—	—	—	—	—
2 A	12	1485,00	—	—	—	—	—	—	—
3 A	12	1484,90	—	—	—	—	—	—	—
4 A	12	1484,93	—	—	—	—	—	—	—
5 A	12	1485,14	—	—	—	—	—	—	—
6 A	10	1485,07	—	—	—	—	—	—	—
7 A	10	1485,00	—	—	—	—	—	—	—
8 A	9	1485,00	1483,2	1479,7	1472,9	1461,6	1451,5	—	—
9 A	8	1485,14	1483,4	1479,7	1473,0	1461,8	1451,5	1436,4	—
10 A	6	1484,80	1483,3	1479,8	1472,5	1462,1	1451,8	1436,1	1421,6
	Mittel:	1485,01	1483,3	1479,7	1472,8	1461,8	1451,6	1436,3	1421,6

In der Tabelle 2 sind die Wellenlängen der Ni-Kante aus einigen Ni-Verbindungen zusammengestellt. Als Referenzlinie wurde die $K\alpha_1$-Linie von Cu, $\lambda = 1537{,}40$ X-E., benutzt*. Von Interesse ist jetzt, diese Wellenlänge mit denjenigen des reinen Elements zu vergleichen. Wenn man zuerst einen Vergleich mit der Absorptionskante des reinen Elements ohne

Tabelle 2.

Platte	Substanz	K λ in X-E.
1 B	$NiSO_4$	1483,00
2 B	$NiCl_2$	1483,28
3 B	NiS	1483,10

Feinstruktur macht (Tabelle 3), sieht man, daß die zu erwartende Verschiebung auch hier vorliegt. Im Vergleich mit der Kante K_2 des mehrfach ionisierten Nickels ist aber die Wellenlänge innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe.

B. Kupfer. Die Untersuchungen an diesem Element gingen den gerade besprochenen des Nickels voraus. Bei den Aufnahmen des Absorptionsspektrums von Kupfer wurde als Antikathodensubstanz Wolfram

* M. Siegbahn, Ark. f. Matem., Astron. och Fysik **21** A, Nr. 21, 1929.

Tabelle 3. Zusammenfassung.

	λ X-E.	$\Delta\lambda$ X-E.	ΔV Volt	ν/R	$\Delta\nu/R$	$\sqrt{\nu/R}$
Ni						
K_1	1485,01	—	—	613,64	—	24,77
K_2	1483,3	1,7	9,5	614,4	0,8	24,79
α	1479,7	5,3	29,8	615,9	2,3	24,82
β	1472,8	12,2	68,9	618,7	5,1	24,88
γ	1461,8	23,2	131,9	623,4	9,8	24,97
δ	1451,6	33,4	191,3	627,8	14,2	25,06
ε	1436,3	48,7	281,9	634,5	20,9	25,19
η	1421,6	63,4	370,8	641,0	27,4	25,32
$NiSO_4$	1483,00	2,01	11,3	614,5	0,9	24,79
$NiCl_2$	1483,28	1,73	9,7	614,4	0,8	24,79
NiS	1483,10	1,91	10,7	614,4	0,8	24,79

und als Glühkathode eine Flachspirale aus Wolfram benutzt. Die Entdeckung der Feinstruktur (Fig. 1) wurde hier ganz zufällig gemacht unter Verwendung einer Cu-Folie mit einer Dicke von 8 μ. Um die Einflüsse der Schichtdicke auf das Erscheinen der Feinstruktur näher zu untersuchen,

Fig. 1. Photometerkurve der Feinstruktur der Cu-Absorptionskante.

wurden Cu-Folien mit einer Dicke von 20 μ bis 3 μ benutzt. Es zeigte sich hierbei, daß bei sehr dicken Schichten die Feinstruktur ausblieb; die für das Auftreten der Feinstruktur günstigste Dicke wurde bei 8 bis 10 μ gefunden, bei dünneren Folien trat wegen der geringeren Absorption auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante die Struktur weniger deutlich hervor. Eine eingehende Untersuchung über eventuelle Einflüsse der Kristallorientierung in der Absorptionsschicht auf die Feinstruktur wurde auch vorgenommen unter Benutzung von Cu-Folien von verschiedener Herkunft, die in verschiedener Weise mechanisch und thermisch behandelt waren. Die Orientierung der Cu-Kristalle wurde dann durch Aufnahmen von Faserdiagrammen qualitativ untersucht. In keinem Falle konnte

jedoch eine Abhängigkeit nachgewiesen werden. Weiter wurden die Absorptionsschichten an verschiedenen Stellen im Strahlengang zwischen Spalt—Kristall—Platte angebracht und die Schichten in verschiedene Winkellagen gegen das Strahlenbündel eingestellt. Daß die Feinstruktur nicht dem benutzten Kristallgitter zuzuschreiben war, wurde durch Verwendung von zwei verschiedenen Kalkspatkristallen sichergestellt. Durch die während der Untersuchung erschienene Mitteilung von Coster* wurde noch ein weiterer Beweis für die reelle Existenz der Feinstruktur bei diesem Element erhalten. Die erhaltenen Resultate bei der Untersuchung des reinen Elements sind in der Tabelle 4 wiedergegeben. Als Referenzlinie wurde hier die $L\beta_1$-Linie von W, $\lambda = 1279{,}17$ X-E. benutzt**. Die Feinstrukturlinien sind wie bei Coster mit griechischen Buchstaben bezeichnet,

Tabelle 4. K-Absorption des reinen Kupfers.

Platte	Schichtdicke μ	Wellenlängen in X-Einheiten							
		K_1	K_2	α	β	γ	δ	ε	η
1	20	1378,06	—	—	—	—	—	—	—
2	18	1378.10	—	—	—	—	—	—	—
3	18	1378,29	—	—	—	—	—	—	—
4	18	1378,06	—	—	—	—	—	—	—
5	18	1378,10	—	—	—	—	—	—	—
6	18	1378,00	—	—	—	—	—	—	—
7	18	1378,06	—	—	—	—	—	—	—
8	18	1378,06	—	—	—	—	—	—	—
9	18	1378,06	—	—	—	—	—	—	—
10	18	1378,03	—	—	—	—	—	—	—
11	15	1378,00	—	—	—	—	—	—	—
12	15	1378,06	—	—	—	—	—	—	—
13	15	1377,90	—	—	—	—	—	—	—
14	15	1378,06	—	—	—	—	—	—	—
15	15	1378,10	—	—	—	—	—	—	—
16	15	1378,10	—	—	—	—	—	—	—
17	12	1378,13	—	—	—	—	—	—	—
18	10	1378,06	*	1373,0	1368,5	1360,0	1350,6	—	—
19	10	*	1377.1	1373,4	1368,9	1360,0	1350,9	—	—
20	8	1378,10	1377,1	1373,5	1368,8	1360,0	1351,1	1345,4	1339,4
21	8	1378,13	1377,1	1373,2	1368,9	1360,0	1350,9	1345,3	1339,2
22	8	1378,13	1376,9	1373,5	1368,8	1360,2	1350,8	1345,2	—
23	8	1378,06	1377,0	1373,2	1368,7	1360,0	1350,6	—	—
24	8	1378,06	1377,0	1373,4	1368,5	1360,0	1350,6	—	1339,5
25	8	1378,10	1376,8	1373,5	1368,9	1360,3	1350,6	—	—
26	8	*	1376,9	1372,9	1368.7	1360,0	—	—	—
27	8	1378,10	1376,9	1373,4	1368,7	1360,3	1351.1	—	1339,4
	Mittel:	1378,08	1377,0	1373,3	1368,7	1360,1	1350,8	1345,3	1339,4

* Vorhanden, aber nicht meßbar.

* D. Coster, l. c.

** Handb. d. Experimentalphys. **24** [2], 154.

die Wellenlängen beziehen sich wie bei Nickel auf den Schwerpunkt der Feinstrukturlinien. Zum Vergleich mit den von Coster gefundenen ν/R-Werten im Verhältnis zu der Absorptionskante des reinen Elements sind die $\Delta\nu/R$-Werte von Coster unten angeführt:

α	β	γ	δ	ε	η
2,5	4,7	8,9	13,1	16,3	20,0

Bei den Absorptionskanten des reinen Elements wurde dieselbe Erscheinung wie bei Nickel beobachtet und gemessen, also bei dem mehrfachionisierten Kupfer eine Doppelkante, wo die Wellenlänge der weicheren Komponente mit der Wellenlänge der Absorptionskante des nicht mehrfachionisierten Kupfers zusammenfiel.

Von Kupferverbindungen wurden nur $CuSO_4$ und $CuCl_2$ untersucht. Die gefundenen Wellenlängen sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt. Wie aus der Tabelle 7 hervorgeht, ist auch hier im Verhältnis zu der Absorptionskante K_1 eine Verschiebung vorhanden. Es wurde auch bei diesen beiden Verbindungen eine Feinstruktur an der kurzwelligen Seite der Absorptionskante gefunden, und zwar im $CuSO_4$ eine und im $CuCl_2$ zwei dunkle Linien α' bzw. α' und β'. Die Strukturlinie bei $CuSO_4$

Tabelle 5. K-Absorption des Kupfers in $CuCl_2$.

Platte	Wellenlängen in X-Einheiten		
	K	α'	β'
1 A	1376,87	1372,2	1362,1
2 A	1376,97	1372,1	1362,4
3 A	1377,03	1371,8	1362,3
4 A	1377,13	1371,9	1362,3
5 A	1377,00	1371,6	1362,1
Mittel:	1377,00	1371,9	1362,2

Tabelle 6. K-Absorption des Kupfers in $CuSO_4$.

Platte	Wellenlängen in X-Einheiten	
	K	α'
1 B	1376,65	—
2 B	1376,39	1371,9
3 B	1376,55	1371,8
4 B	1376,65	1371,1
5 B	1376,68	1372,3
Mittel:	1376,58	1372,0

Tabelle 7. Zusammenfassung.

	λ X-E.	$\Delta\lambda$ X-E.	ΔV Volt	ν/R	$\Delta\nu/R$	$\sqrt{\nu/R}$
Cu						
K_1	1378,08	—	—	661,27	—	25,72
K_2	1377,0	1,1	7,2	661,8	0,5	25,73
α	1373,3	4,8	31,2	663,6	2,3	25,76
β	1368,7	9,4	61,1	665,8	4,5	25,80
γ	1360,1	18,0	117,0	670,0	8,7	25,89
δ	1350,8	27,3	177,5	674,6	13,3	25,97
ε	1345,3	32,8	213,2	677,4	16,1	26,03
η	1339,4	38,7	251,6	680,4	19,1	26,08
$CuCl_2$						
K	1377,00	1,08	7.0	661,79	0,52	25,73
α'	1371,9	6,2	40,3	664,3	3,0	25,77
β'	1362,2	15,9	103,4	669,0	7,7	25,87
$CuSO_4$						
K	1376,58	1,50	9,8	661,99	0,72	25,73
α'	1372,0	6,1	39,7	664,2	2,9	25,77

und die langwellige der Strukturlinien bei $CuCl_2$ stimmten, was die Wellenlängen betrifft, überein und waren beide von der Absorptionskante durch eine weiße Linie getrennt. Es konnte aber keine Übereinstimmung in den Wellenlängen dieser Linien und der am reinen Element gefundenen Strukturlinien festgestellt werden. Dagegen stimmen die Wellenlängen der Absorptionskante mit der K_2-Kante des ionisierten Kupfers überein. Sämtliche Differenzen in Tabelle 7 sind im Verhältnis zu der Absorptionskante des reinen Kupfers ohne Feinstruktur berechnet.

C. Zink. Die Untersuchung an diesem Element beschränkt sich bis jetzt auf einen Versuch, den Verschiebungseffekt nachzuweisen. Aufnahmen wurden von dem reinen Element und von einigen Zn-Verbindungen gemacht. Von dem reinen Element wurde nur eine ziemlich dicke Absorptionsschicht benutzt, und sämtliche Aufnahmen wurden hier wie beim Nickel unter Benutzung einer Silberantikathode und einer mit eingebranntem weißen Siegellack versehenen Platinspirale als Glühkathode gewonnen, dies, um das Auftreten von Wolframlinien zu verhindern. Die Resultate der Wellenlängenmessungen, bei denen die $L\alpha_1$-Linie von Pt, $\lambda = 1310{,}33$ X-E., benutzt wurde*, gehen aus den Tabellen 8 und 9 hervor, wo, wie man sieht, die Wellenlängendifferenzen zwischen dem reinen Zn und den Verbindungen sehr klein sind, doch größer als die Meßfehler, so daß die Verschiebung der Absorptionskante auch bei diesem Element als reell be-

* Handb. d. Experimentalphys. **24** [2], 153.

trachtet werden kann. Auf eine systematische Untersuchung der Feinstruktur wurde hier wegen der kleinen Dispersion verzichtet. Die Untersuchungen werden mit einem Spektrographen größerer Dispersion fortgesetzt.

Tabelle 8. K-Absorption von Zink.

Platte	Substanz	λ X-E.
1 A	Zn	1280,68
2 A	„	1280,56
3 A	„	1280,47
4 A	„	1280,68
	Mittel:	1280,60
1 B	$ZnSO_4$	1279,8
2 B	ZnS	1280,2
3 B	Zn-Fosfit	1280,1
4 B	$ZnK_2(SO_4)_2$	1279,9

Tabelle 9. Zusammenfassung.

Substanz	λ X-E.	$\Delta\lambda$ X-E.	ΔV Volt	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
Zn	1280,60	—	—	711,60	26,676
$ZnSO_4$	1279,8	0,8	6,0	712,1	26,68
ZnS	1280,2	0,4	3,0	711,8	26,68
Zn-Fosfit	1280,1	0,5	3,8	711,9	26,68
$ZnK_2(SO_4)_2$	1279,9	0,7	6,0	712,0	26,68

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. J. Koch, danke ich herzlich für die freundliche Überlassung der bei der Arbeit benutzten Apparate. Herrn Fil. Mag. Börje Svensson, der mir mit größtem Interesse bei den Aufnahmen behilflich war, sage ich meinen herzlichen Dank.

Lund, Fysiska Institutionen, April 1930.

Über die Absorption der Kanalstrahlen durch feste Körper.

Von **K. P. Jakowlew** in Moskau.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1930.)

Für die Untersuchung der Absorption der Kanalstrahlen durch feste Körper bedient man sich am besten eines Systems aus zwei Thermoelementen in Verbindung mit einem Kompensationsapparat, analog dem Verfahren, welches W. Wien bei der Messung der Absorption der Kanalstrahlen durch Gase anwandte. Nach dieser Methode wurde die Messung der Absorption der Kanalstrahlen des Wasserstoffs und Neons durch dünne Häutchen Glas, Glimmer, Aluminium und Platin ausgeführt. Die Resultate der Messung zeigen, daß die Absorption der Kanalstrahlen beider Gase am geringsten in Glas ist; alsdann folgt Glimmer; die Metalle absorbieren die Strahlen viel stärker, besonders Platin. Bei gleichen Entladungsbedingungen werden die Kanalstrahlen des Neons bedeutend stärker absorbiert als diejenigen des Wasserstoffs. Der Absorptionskoeffizient ist keine feststehende Größe, sondern wächst mit der Vergrößerung der absorbierenden Schicht.

Die Erscheinungen, welche den Durchgang der Korpuskularstrahlung durch die Materie begleiten, wurden in bezug auf Kathodenstrahlen und α-Strahlen genau untersucht, während den Kanalstrahlen verhältnismäßig wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde; hier finden wir, abgesehen von allgemeinen Hinweisen auf die Fähigkeit der Kanalstrahlen, dünne Schichten fester Körper* zu durchdringen, genauere Daten in den Arbeiten von H. Rausch v. Traubenberg** und in der Arbeit von E. Homma***; der letztere maß den Betrag der Dispersion der Wasserstoffkanalstrahlen beim Durchgang durch Goldblättchen.

Die Messung der Absorption der Kanalstrahlen durch feste Körper ist eine sehr schwere Aufgabe, die zu ihrer Lösung eine komplizierte, experimentelle Apparatur erfordert; das erklärt sich durch die äußerste Kompliziertheit des Kanalstrahlenbündels, das aus einer großen Anzahl einzelner Komponenten besteht, die nach ihrer Masse, ihrer Ladung und ihrer Geschwindigkeit verschieden sind; hinsichtlich dieser Werte, be-

---

* J. Koenigsberger und J. Kutschewski, Ann. d. Phys. **37**, 29, 1912; A. Goldsmith, Phys. Rev. **36**, 16, 1913.

** H. Rausch v. Traubenberg, Göttinger Nachr. 1914, S. 272; Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **16**, 283, 1920; ZS. f. Phys. **9**, 356, 1922.

*** E. Homma, Ann. d. Phys. **80**, 609, 1926; Chr. Gerthsen, ebenda **87**, 1000, 1928.

sonders der beiden letzteren, muß man noch im Auge haben, daß sie sich im Prozeß der Bewegung der Kanalpartikeln verändern.

Infolgedessen würde eine volle Lösung dieser Frage eine Untersuchung der Absorption nach m, e und v gleichartiger Kanalstrahlen, d. h. eine Zerlegung derselben durch gleichzeitige Wirkung eines elektrischen und eines magnetischen Feldes erfordern. Solche Bündel erweisen sich jedoch als sehr schwach, besonders nach dem Durchgang durch absorbierende Körper, und zu ihrer quantitativen Messung wäre eine ganz außerordentliche Empfindlichkeit der Meßapparate erforderlich.

Eine weitere Reihe von Schwierigkeiten bietet die Wahl der Methode für die quantitative Messung der Energie des Kanalstrahlenbündels.

Fluoreszierende Schirme sind für quantitative Messungen nicht verwendbar infolge der Erscheinung der Ermüdung der Schirme, die für die Kanalstrahlen in sehr hohem Maße beobachtet wird*; ebenso unverwendbar ist die photographische Methode infolge der Erscheinung der Solarisation, die für Kanalstrahlen ebenso stark beobachtet wird**. Brauchbarer ist die elektrometrische Methode, da der Ladungswert in einem nach e einheitlichen Kanalstrahlenbündel der Anzahl der Partikeln proportional ist; für die Messung der Absorption durch feste Körper ist diese Methode jedoch ebenso unbrauchbar infolge der Ausscheidung einer großen Menge sekundärer negativer Strahlen seitens der festen Körper beim Auftreffen der Kanalpartikeln; außerdem bleibt die Frage, ob die Kanalstrahlen ihre Ladung nach dem Durchgang durch den festen Körper behalten, unaufgeklärt.

Die Methode der Messung der Wärmewirkungen mit Hilfe eines Thermoelements und eines Galvanometers*** ist offenbar für die Messung der Absorption der Kanalstrahlen die annehmbarste. Der Fehler, den die Erscheinung der Reflexion der Strahlen auf der Oberfläche des Thermoelements in solche Messungen hineintragen kann, ist sehr unbedeutend****; das gleiche gilt für den Wärmeeffekt der sekundären Ausstrahlung. Man kann jedoch nicht behaupten, daß die Geschwindigkeit der Kanalstrahlpartikeln beim Durchgang durch feste Körper unverändert bleibt; somit würde die volle Lösung der Frage nach den Erscheinungen, welche den Durchgang der Kanalstrahlen durch einen festen Körper begleiten, eine

---

* E. Rüchardt, Ann. d. Phys. **45**, 1063, 1912; K. P. Jakowlew, Journ. of appl. Phys. **5**, 23, 1928 (russisch).

** M. Jakobson, Ann. d. Phys. **73**, 326, 1924.

*** W. Wien, Handb. d. Exp.-Phys. **14**, 531, 1927.

**** M. Saxen, Ann. d. Phys. **38**, 319, 1912.

Messung der Geschwindigkeiten der Kanalstrahlpartikeln nach ihrem Durchgang durch einen festen Körper erfordern. Die Versuche, an die Lösung dieser Frage heranzutreten, haben nicht zu ganz bestimmten Schlüssen geführt, jedoch kann man offenbar annehmen, daß die Geschwindigkeit der Kanalstrahlpartikeln sich nach dem Durchgang durch einen festen Körper nicht verändert*; somit wird der Wärmeeffekt der durch einen festen Körper hindurchgegangenen Kanalstrahlen das Maß der Verminderung der mittleren kinetischen Energie der Kanalstrahlpartikeln geben.

Auf Grund dieser Erwägungen wurde in der vorliegenden Arbeit die letztgenannte Methode des Thermoelements und Galvanometers angewandt.

Beschreibung der Methode. Die kugelförmige Entladungsröhre R (Fig. 1) hat eine Kathode K mit einer Öffnung in der Achse und eine

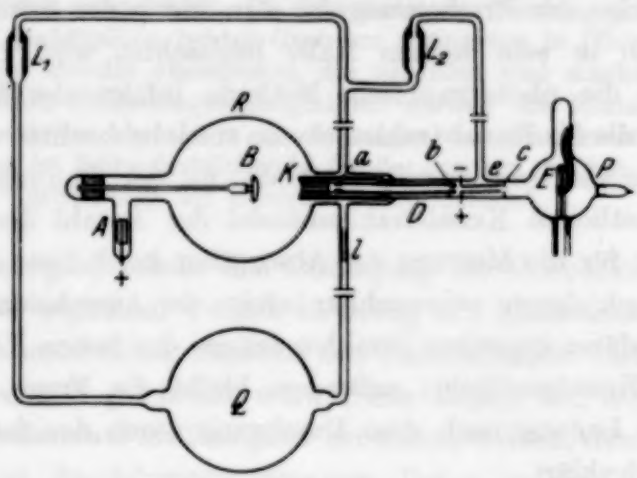


Fig. 1.

Quarzantikathode B, die sich im Brennpunkt der Kathodenstrahlen befindet; die Anode A ist in der seitlichen Abzweigung angeordnet. Gegenüber der Öffnung in der Kathode K ist ein eiserner Hohlzylinder mit massiven Wandungen von 15 cm Länge aufgestellt, an dessen Enden zwei Aluminiumdiaphragmen a und b mit einem Durchmesser von 0,6 mm angebracht sind; von ihnen hat das der Kathode nähergelegene die Form eines länglichen Kanals (15 mm), der längs der Achse des Eisenzylinders angeordnet ist. Hinter dem zweiten Diaphragma befindet sich das elektrische Feld e; seine Plättchen haben eine Länge von 5 cm und eine Breite von 15 mm und sind in einer Entfernung von 5 mm voneinander etwas in der Richtung der Strahlenablenkung geneigt angeordnet. Das

* H. Rausch v. Traubenberg, ZS. f. Phys. **9**, 356, 1922.

obere negative Plättchen ist mit einer zur Erde abgeleiteten Messingröhre verbunden, welche in die an die Entladungsröhre R angelötete Glasröhre D eingefügt ist; das untere isolierte Plättchen des Kondensators kann mit Hilfe eines in die Wand der Glasröhre eingelöteten Platindrahtes mit einer Batterie normaler Elemente* verbunden werden, die das für die Ablenkung der Strahlen erforderliche Potential liefert. Hinter dem elektrischen Felde in einer Entfernung von 15 mm von ihm befindet sich der Aluminiumschirm c mit einer Öffnung von 0,6 mm Durchmesser, welche auf der Verlängerung der Achse des Eisenzylinders angebracht ist, so daß der zentrale Teil des Strahlenbündels frei hindurchgeht. Vor dem Schirm c befindet sich ein fluoreszierender Schirm mit zwei Fadenkreuzen, der mit einem in die Röhre D eingelöteten Quecksilberschliff verbunden ist; durch Drehen des letzteren ließ sich der fluoreszierende Schirm vor den Schirm c bringen; das untere Fadenkreuz traf mit dem Mittelpunkt der Öffnung im Schirm c zusammen, während das obere 3 mm über ihm lag. Diese Anordnung diente zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen; sie wurde aus der Größe des Potentials berechnet, das den Plättchen mitgeteilt werden mußte, um den Mittelpunkt des Fluoreszenzflecks, der dem abgelenkten Teil der Kanalstrahlen entsprach, mit dem oberen Fadenkreuz zusammenfallen zu lassen.

Dadurch geht das Kanalstrahlenbündel in das an die Röhre D angelötete Glasgefäß P, in welchem der fluoreszierende Schirm E aufgestellt ist. Vor dem Schirm können sich in vertikaler Richtung ein Seidenband, an welchem die Thermoelemente befestigt sind, und ein Celluloidband mit einer Reihe Löcher bewegen (Fig. 2); diese haben eine Breite von 2,5 mm und eine Länge von 4 mm. Beide Bänder waren mittels kleiner Gewichte so auf Rollen gespannt, daß die Thermoelemente sich in unmittelbarer Nähe hinter dem Celluloidbande, seinen Löchern gegenüber, befanden. Die Bewegung der Thermoelemente und des Celluloidbandes wurde mit Hilfe seidener auf Rollen aufgewickelter Schnüre erzielt; die letzteren waren mit Quecksilberschliffen verbunden, so daß alle Bewegungen im Vakuum erfolgen konnten, ohne die Wirkung des Apparates zu stören, wobei die Thermoelemente und jedes der Löcher des Celluloidbandes an jeder beliebigen Stelle des Schirmes eingestellt werden konnten.

In der Energie des Kanalstrahlenbündels werden sogar bei konstantem Regime der Entladungsröhre wesentliche Schwankungen beobachtet; daher ist eine unmittelbare Messung der Energie des Bündels schwierig, weil

* K. P. Jakowlew, Journ. of Appl. Phys. **6**, 115, 1929 (russisch).

in der Zeit zweier aufeinanderfolgender Ablesungen der Ablenkung des Galvanometers die Energie der Strahlen sich bedeutend verändern kann. Infolgedessen zog ich es vor, mich der Kompensationsmethode zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Thermoelements zu bedienen, analog der von W. Wien* angewandten, mit den für die gegebene Untersuchung erforderlichen Veränderungen.

Das von dieser Methode geforderte System aus zwei Thermoelementen war folgendermaßen angeordnet: Abschnitte dünner Eisen- und Kon-

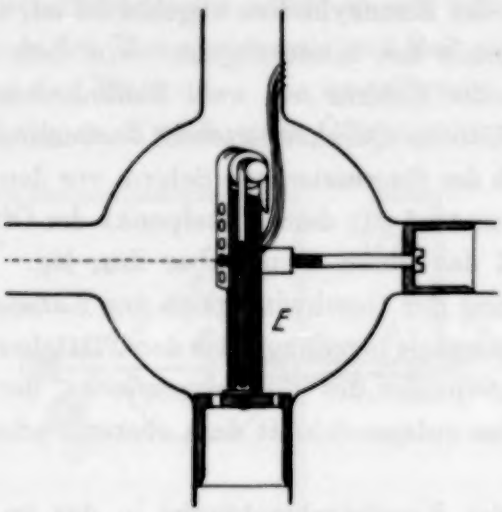


Fig. 2.

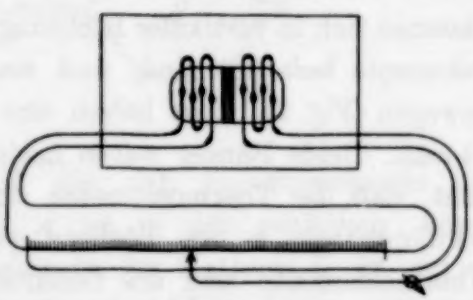


Fig. 3.

stantendrähte von 0,2 mm Durchmesser, die an einem Ende etwas abgeplattet waren, wurden mit einer möglichst geringen Menge Lot paarweise zusammengelötet; danach wurde die Lötstelle ausgewalzt und der Überschuß an Zinn mit der Lanzette abgeschnitten. Aus solchen Thermoelementen wurden zwei Batterien von je vier hintereinander geschalteten Elementen mit einer Erwärmungsfläche von etwa je $1{,}0 \times 0{,}5$ mm² gebildet. Beide Batterien wurden, wie in Fig. 3 schematisch gezeigt ist, auf

* W. Wien, Ann. d. Phys. **48**, 1089, 1915.

einer auf der vorderen Seite mit einem fluoreszierenden Stoff bedeckten Celluloidplatte mit einem Loch befestigt und durch eine Zwischenwand voneinander isoliert. Das ganze System war an dem Seidenband befestigt, das zur Bewegung der Thermoelemente diente. Die zweiten Lötstellen der Thermoelemente waren durch den undurchsichtigen Schirm gegen die Einwirkung der seitlichen Ausstrahlung geschützt und die vier freien Enden durch die Wand des Gefäßes P hinausgeführt und an den Kompensationsapparat angeschlossen; beide Batterien wurden vorher hinsichtlich ihrer Wirkungsstärke verglichen, indem die Ablenkung des Galvanometers bei Beleuchtung der einen und der anderen Batterie durch ein Kanalstrahlenbündel unter gleichen Bedingungen gemessen wurde. Die empfindlichere Batterie diente in der Kette des Kompensationsapparates als Standardelement.

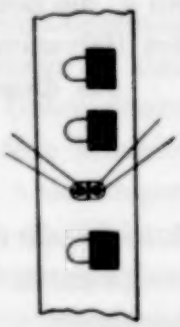


Fig. 4.

Der Schnitt des Kanalstrahlenkegels in der Ebene des Schirmes E war etwas größer als die gemeinsame Erwärmungsfläche beider Batterien, so daß alle Punkte der äußeren Oberfläche der Thermoelemente der gleichmäßigen Wirkung des Kanalstrahlenbündels unterworfen waren; ein System von Stellschrauben in diesem Teil des Apparates und die Bewegung mit Hilfe des seidenen Bandes gaben die Möglichkeit, die Batterien der Mitte des Kanalstrahlenbündels gegenüberzubringen.

Die zu untersuchenden festen Körper wurden in Gestalt dünnster Häutchen auf das Celluloidband so vor dessen Löcher geklebt, daß die Hälfte des Loches, welche der empfindlicheren Batterie entsprach, frei blieb (Fig. 4). Durch dieses Verfahren wurde erreicht, daß die empfindlichere (Standard-) Batterie stets durch unmittelbare Einwirkung der Kanalstrahlen erregt wurde, während die Erwärmung der zweiten Batterie durch den Teil der Strahlen erfolgte, der durch den zu untersuchenden Körper hindurchgegangen war. Da bei der Kompensationsmethode das Verhältnis der Spannung gemessen wird, so ist klar, daß zufällige Energieschwankungen im Kanalstrahlenbündel auf das Resultat der Untersuchung keine Wirkung ausüben. Indem wir mit J_0 und J die thermoelektrischen Kräfte bezeichnen, welche entsprechend im Grund- (Standard-) Thermoelement und im Vergleichsthermoelement unter der Wirkung eines und desselben Strahlenbündels entstehen, können wir schreiben:

$$\frac{J_0}{J} = \frac{a_0}{a}, \tag{1}$$

wo a_0 und a die entsprechenden Angaben des Kompensationsapparates sind.

Wenn man vor das zweite Thermoelement eine absorbierende Schicht von der Dicke x bringt und auf die Absorption der Kanalstrahlen das Exponentialgesetz anwendet, so kann man schreiben:

$$J_x = Je_l^{-kx}, \tag{2}$$

wo J_x die im zweiten Thermoelement unter dem Einfluß der durch die Schicht x hindurchgegangenen Strahlen entstehende thermoelektrische Kraft und k der Absorptionskoeffizient ist; andererseits haben wir wie früher

$$\frac{J_0}{J_x} = \frac{a_0}{a_x}, \tag{3}$$

wo a_x die neue Angabe des Kompensationsapparates für die Nullablenkung des Galvanometers ist.

Aus diesen drei Gleichungen finden wir:

$$e^{-kx} = \frac{a_x}{a}, \tag{4}$$

d. h. ein sehr einfaches Verhältnis, das die Möglichkeit gibt, den Absorptionskoeffizienten k aus zwei Abzählungen des Kompensationsapparates zu berechnen.

Das beschriebene, den Bedingungen des Experiments gemäß im Vakuum befindliche System von Thermoelementen erweist sich als sehr empfindlich. Für die Messung der Energie des nicht zerlegten Kanalstrahlenbündels war es jedoch bei den oben angegebenen Dimensionen der Diaphragmen a und b doch notwendig, ein Rubenssches Panzergalvanometer mit einer Empfindlichkeit von etwa 10^{-10} Amp. bei einem Spulenwiderstand von ungefähr 20 Ohm anzuwenden; ein solches Galvanometer zeigte bei genügender Stärke des Entladungsstromes bei Verschiebung des Kontaktes an die Enden der Skale des Kompensationsapparates Ablenkungen, die weit über die Galvanometerskale hinausgingen; die Kompensation konnte also sehr genau gemessen werden. Sie wurde als Mittelwert einer Reihe von Einzelmessungen abgeleitet, und zwar zuerst, wenn beide Thermoelemente der unmittelbaren Einwirkung der Kanalstrahlen ausgesetzt waren (1); danach wurden die zu untersuchenden Körper eingeführt und abermals aus einer Reihe Ablesungen die mittleren Kompensationspunkte bestimmt (3). Um bei diesen Messungen die Möglichkeit irgendwelcher Nebeneinflüsse auf das zweite Thermoelement auszuschließen, diente die Zwischenwand zwischen beiden Thermoelementen; die Kontrollversuche, für die an einem der Löcher des Celluloidbandes ein für die Kanalstrahlen vollkommen undurchdringlicher Schirm (ein Aluminiumblättchen von 0,02 mm Dicke)

angebracht wurde, zeigten, daß in diesem Falle der Kompensationspunkt auf dem Nullpunkt des Kompensationsapparates liegt, d. h. daß in diesem Falle

$$J_x = 0$$

ist.

Die Entladungsröhre wurde durch den Strom eines Transformators mit einem Kenotron zur Gleichrichtung des Stromes gespeist. Der negative Pol der Hochspannungskette war ebenso wie die Kathode der Entladungsröhre zur Erde abgeleitet. Ferner waren alle metallischen Teile sowohl innerhalb als auch außerhalb des Apparates mit der Erde verbunden; desgleichen auch die isolierte Platte des Kondensators e, wenn der letztere nicht benutzt wurde; die Leitungen, welche von den Thermoelementen zum Kompensationsapparat und Galvanometer führten, waren in eine gleichfalls zur Erde abgeleitete Bleihülle eingeschlossen. Unter diesen Bedingungen übten der Transformator und die Entladungsröhre keinerlei schädliche Wirkung auf das Galvanometer aus und seine Ablenkungen wurden ausschließlich durch die in den Thermoelementen durch die Wirkung der Kanalstrahlen entstehenden thermoelektrischen Kräfte hervorgerufen. Was die Wärmewirkungen anbetrifft, die durch die Wärmeausstrahlung der erwähnten Oberfläche der Antikathode hervorgerufen werden konnten, so war ihr Einfluß, wie Kontrollversuche zeigten, im Vergleich mit der Wirkung der Kanalstrahlen verschwindend klein. Das wurde auf folgende Art festgestellt: die Öffnung im Schirm c wurde mit Hilfe des fluoreszierenden Schirmes zugedeckt und die Entladungsröhre wurde auf längere Zeit in Betrieb gesetzt, so daß die Antikathode sich stark erhitzte, das Thermoelement dagegen kalt blieb. Wenn darauf die Wirkung der Röhre unterbrochen wurde und man nach Öffnen des Loches im Schirm c schnell, solange die Antikathode noch glühend war, die Angaben des Galvanometers ablas, so ergab sich, daß bei allen Stellungen des Kontaktes des Kompensationsapparates das Galvanometer nur verschwindend kleine Ablenkungen zeigte, die nicht mehr als einige Zehntel eines Skalenteils ausmachten.

Damit die Röhre unter möglichst konstantem Regime arbeitete, wurde an sie das Reservoir Q (Fig. 1) angeschlossen, das mit der Entladungsröhre einerseits durch das Kapillarrohr l und andererseits durch die Langmuirsche Pumpe L_1 verbunden war; eine zweite Langmuirsche Pumpe L_2 war zwischen dem hinter der Kathode befindlichen Raume und der Entladungsröhre eingeschaltet; alle Verbindungsröhren, die von der Entladungsröhre und von dem hinter der Kathode befindlichen Raum führten, hatten Vor-

richtungen zur Abkühlung durch flüssige Luft, so daß der Druck der Quecksilberdämpfe im Apparat auf ein Minimum reduziert war. Bei einer solchen Anordnung erfolgte in dem bis zur äußersten Verdünnung ausgepumpten und durch Glühen und elektrische Entladungen von okkludierten Gasen gereinigten Apparat eine Zirkulation einer bestimmten Gasmenge, wobei drei Stufen der Verdünnung Platz hatten: in das Reservoir Q wurde das untersuchte Gas bis zu einem Druck von 0,2 bis 0,4 mm eingeführt; in der Entladungsröhre R, der das Reservoir Q als Vorvakuum diente, wurde der Druck bis auf 0,01 bis 0,005 mm aufrecht erhalten, was durch Regulierung der Wirkung der Pumpe L_1 erreicht wurde; schließlich wurde der hinter der Kathode befindliche Raum, für den die Röhre R das Vorvakuum bildete, durch Abpumpen des durch das Diaphragma a austretenden Gases mittels der Pumpe L_2 auf die äußersten Verdünnungsstufen gebracht. Bei einer solchen Anordnung des Apparates arbeitet die Entladungsröhre, wie Vorversuche gezeigt haben, äußerst konstant*.

Bei einem Entladungspotential von 42 bis 45 kV arbeitete die Röhre am ruhigsten, ohne auszusetzen und plötzliche Stöße zu geben; ungefähr dieselben Werte des Entladungspotentials wurden auch bei den endgültigen Messungen angewandt. Das beschleunigende Potential der Kanalstrahlen, das mit dem Entladungspotential nicht zusammenfällt und von gewissen Bedingungen abhängt**, konnte aus der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen berechnet werden; d. h. aus dem Betrage desjenigen Potentials, das den Kondensatorplatten mitgeteilt werden mußte, damit das Zentrum des abgelenkten Kanalstrahlenbündels mit dem oberen Fadenkreuz zusammenfiel.

Die Messungen bestanden, wie bereits gesagt, in Ablesungen der Angaben des Kompensationsapparats für die Nullablenkungen des Galvanometers, zuerst wenn beide Thermoelemente der unmittelbaren Wirkung der Kanalstrahlen ausgesetzt waren; danach wurde das Celluloidband so umgestellt, daß in die Bahn der Kanalstrahlen die untersuchten Blättchen eingeführt wurden, und wurden abermals die Angaben des Kompensationsapparates abgelesen; das Auswechseln der Blättchen erfolgte im Vakuum ohne Unterbrechnung der Wirkung des Apparates.

Untersucht wurde die Absorption der Kanalstrahlen des Wasserstoffs und des Neons durch Glas, Glimmer, Aluminium und Platin. Ganz dünne Glashäutchen wurden durch schnelles Ausblasen der geschmolzenen Wand einer Glasröhre erhalten, während Glimmerblättchen auf dem Wege der

* K. P. Jakowlew, Journ. of appl. Phys. **5**, 23, 1928 (russisch).
** W. Wien, Handb. d. Exp.-Phys. **14**, 471, 1927.

Spaltung hergestellt wurden; die Dicke der dünnsten dieser Häutchen war von der Ordnung 0,4 μ; was dagegen Aluminium und Platin anbetrifft, so benutzte ich die gewöhnlichen dünnsten Blättchen dieser Metalle. Zur Messung der Dicke der Blättchen diente der Dickenmesser der Firma Carl Zeiss, wobei die Dicke eines Pakets von 40 bis 50 gleichen Blättchen gemessen und der Durchschnittswert angenommen wurde; diese Messungen gaben genügend zuverlässige Daten für Metalle und Glas; die Messung der Dicke der Glimmerhäutchen war weniger genau infolge der Schwierigkeit, eine große Anzahl solcher Häutchen von genügend gleicher Dicke zu erhalten.

Zur Erzeugung der Kanalstrahlen der einzelnen Gase bediente ich mich des gewöhnlichen Verfahrens, d. h. das betreffende Gas wurde in den Apparat eingeführt, der vorher gründlich von okkludierten Gasen gereinigt und bis auf die äußersten Verdünnungsstufen ausgepumpt wurde. Wasserstoff wurde auf elektrolytischem Wege gewonnen; was dagegen Neon anbetrifft, so verwandte ich das reinste von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen hergestellte Präparat, bestehend aus 99% Neon und 1% Helium. Beide Gase wurden vor der Einführung in den Apparat längere Zeit der Trocknung im verlöteten Gefäß mit Phosphoranhydrid unterworfen; das letztere wurde vorher durch Erwärmen im Vakuum von den in ihm enthaltenen Gasen befreit.

Ergebnisse. Den Kompensationspunkt auf der Skale des Apparates konnte man, wie bereits gesagt, ziemlich genau feststellen; die einzelnen Messungen wichen meist nicht mehr als um fünf Skalenteile voneinander ab. Diese Genauigkeit gab im Endresultat der Berechnung des Wertes J einen Fehler von durchschnittlich 3%, der in den Fällen etwas größer war, wenn die Messungen nahe bei den Nullteilungen der Skale vorgenommen werden mußten, wo der absolute Wert von J klein war, d. h. in den Fällen einer starken Absorption der Kanalstrahlen; hier konnte der Fehler 8 bis 10% erreichen.

Die Dicke der für die endgültigen Messungen verwandten Blättchen betrug:

1. Glas (5 Blättchen)	0,39	0,71	0,96	1,52	1,90 μ
2. Glimmer (3 Blättchen)	0,46	0,73	1,64 μ		
3. Aluminium (3 Blättchen)	0,41	0,61	0,98 μ		
4. Platin (3 Blättchen)	0,34	0,57	1,09 μ		

Beim Durchgang der Kanalstrahlen durch solche Blättchen wird die Wärmewirkung der Strahlen auf das Thermoelement stark verringert, so daß, um das Galvanometer in die Nullage zu bringen, der Kontakt

des Kompensationsapparates bedeutend verschoben werden muß; das beweist, daß sogar so dünne Schichten fester Körper ein starkes Fallen der kinetischen Energie der Kanalstrahlen hervorrufen. Unter gleichen Bedingungen ist die Absorption der Neonstrahlen wesentlich größer als die der Wasserstoffstrahlen. Für beide untersuchten Gase, Wasserstoff und Neon, ist die Absorption am kleinsten in Glas, danach folgt Glimmer; in den Metallen ist die Absorption bedeutend stärker, besonders in Platin, das bei einer Dicke der Schicht von etwa 0,6 μ, praktisch gesprochen, für die Kanalstrahlen, und zwar sogar die Wasserstoffstrahlen undurchsichtig wird; die wie oben angegeben gemessene Geschwindigkeit der letzteren ergab sich gleich $2{,}54 \cdot 10^8$ cm/sec. Hier ist es interessant, zu erwähnen, daß nach den Beobachtungen von H. Rausch v. Traubenberg, welche nach einer etwas anderen Methode ausgeführt wurden, die Wasserstoffkanalstrahlen bei einer Geschwindigkeit von $2{,}6 \cdot 10^8$ cm/sec noch fähig sind, in geringer Menge durch eine Schicht Gold von der Dicke von 0,37 μ hindurchzugehen*.

Bei Erhöhung des Entladungspotentials, d. h. beim Anwachsen der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, nimmt ihre Durchgangsfähigkeit zu. Die Resultate der Messungen des Absorptionswertes der Wasserstoffstrahlen sind für ein Glashäutchen von 0,39 μ bei verschiedenen Potentialen in Tabelle 1 aufgeführt, wo die Werte des Entladungspotentials V, die entsprechenden Angaben des Kompensationsapparates J_x und die nach Formel (4) berechnete relative Größe des Absorptionskoeffizienten k angegeben sind. Dieselben Resultate sind in Fig. 5 graphisch dargestellt. Zeichnet man die Kurve für V und J_x und extrapoliert man sie bis zum Schnittpunkt mit der Abszissenachse, so ergibt sich, daß die Wasserstoffkanalstrahlen eine Glasschicht von 0,39 μ bei einem Entladungspotential von etwas über 10000 Volt zu durchdringen beginnen; unter diesen Bedingungen ergibt sich ihre Geschwindigkeit gleich etwa $1{,}1 \cdot 10^8$ cm/sec.

Tabelle 1.

V	J_x	k
15 000	5,9	6,64
22 700	10,2	5,24
31 500	27,8	2,68
36 500	43,6	1,53
45 000	51,2	1,12
53 000	55,6	0,90

* H. Rausch v. Traubenberg, Göttinger Nachr. 1914, S. 272.

Die Messungsresultate der Absorption der Kanalstrahlen des Wasserstoffs bei einem Entladungspotential von 45000 Volt sind in Tabelle 2 aufgeführt; die Geschwindigkeit der Strahlen war, wie bereits gesagt, $2{,}54 \cdot 10^8$ cm/sec. Dieselben Resultate sind in Fig. 6 graphisch dargestellt, wo auf der Abszissenachse die Dicken der absorbierenden Schichten, auf

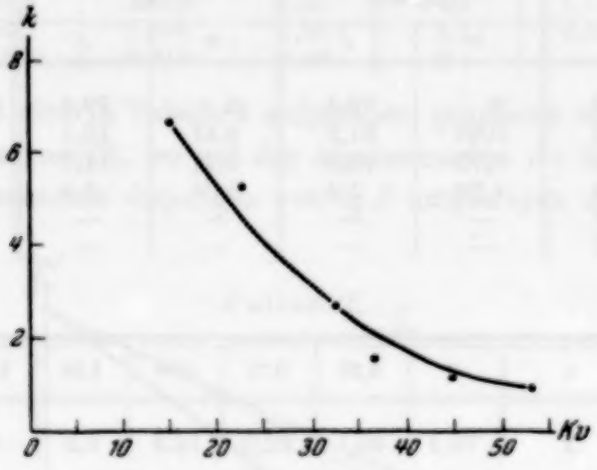


Fig. 5.

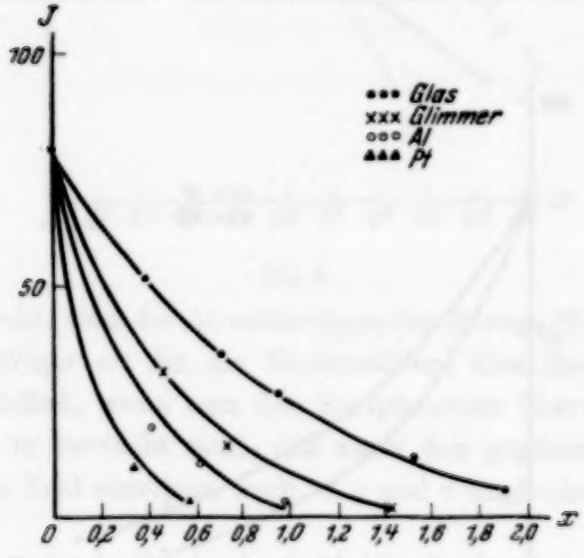


Fig. 6.

der Ordinatenachse die entsprechenden Angaben des Kompensationsapparates, d. h. die Werte von J_x abgetragen sind.

Die Messungsresultate der Absorption der Kanalstrahlen des Neons sind für Glas bei einem Entladungspotential von ebenfalls 45000 Volt in Tabelle 3 und graphisch in Fig. 7 dargestellt, wo zum Vergleich auch

die Absorptionskurve der Wasserstoffkanalstrahlen unter gleichen Bedingungen eingezeichnet ist; die Geschwindigkeit der Neonstrahlen ergab sich unter diesen Bedingungen gleich $0{,}57 \cdot 10^8$ cm/sec.

Tabelle 2.

Glas		Glimmer		Al		Pt	
x	J	x	J	x	J	x	J
0	79,4	0	79,4	0	79,4	0	79,4
0,39	51,2	0,46	31,2	0,41	19,1	0,34	10,2
0,71	35,0	0,73	15,0	0,61	11,7	0,57	3,4
0,96	26,4	1,64	1,4	0,98	3,4	1,09	0
1,52	12,7	—	—	—	—	—	—
1,90	5,2	—	—	—	—	—	—

Tabelle 3.

x	0	0,39	0,71	0,96	1,52	1,90
J	79,4	40,1	22,0	14,2	2,3	0

Berechnet man aus den Daten der Tabellen 2 und 3 nach der Formel (2) die Werte des Absorptionskoeffizienten für verschiedene Werte von x,

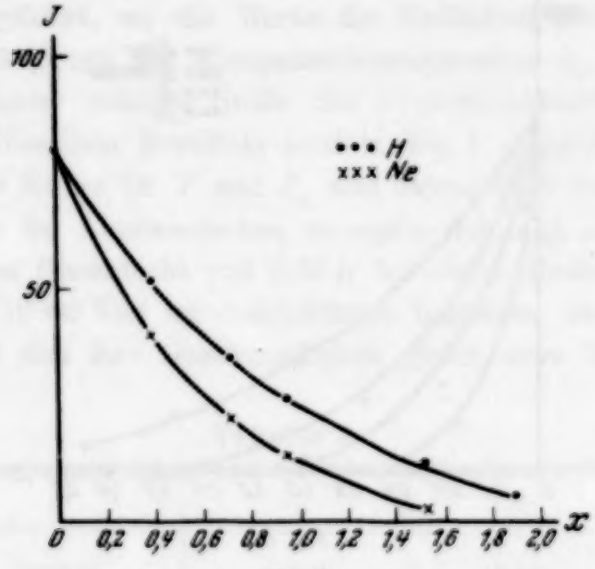


Fig. 7.

so ergibt sich, daß er nicht konstant bleibt, sondern mit der Zunahme von x wächst, d. h. für die Absorption der Kanalstrahlen besteht eine Abweichung vom einfachen Exponentialgesetz, wie das auch z. B. für die α-Strahlen besteht. Die Resultate dieser Berechnungen für Glas bei

Tabelle 4.

x	H			Ne		
	J	$\lg J$	k	J	$\lg J$	k
0,39	51,2	1,709	1,12	40,1	1,603	1,75
0,71	35,0	1,544	1,15	22,0	1,342	1,80
0,96	26,4	1,422	1,17	14,2	1,152	1,82
1,52	12,7	1,104	1,25	2,3	0,362	2,37
1,90	5,2	0,716	1,45	0	—	—

$V = 45000$ Volt sind in Tabelle 4 aufgeführt; graphisch sind diese Resultate in Fig. 8 dargestellt, wo auf der Abszissenachse die Werte von x und auf der Ordinatenachse diejenigen von $\lg J$ aufgetragen sind.

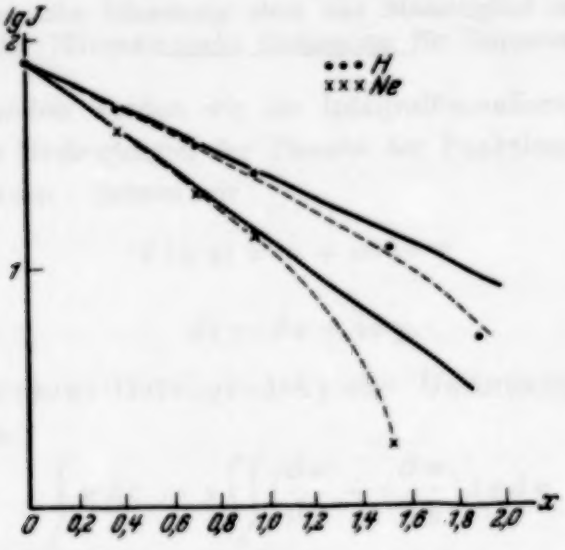


Fig. 8.

Wie man sieht, sind die Abweichungen der Formel (2) für die Wasserstoffstrahlen geringer als für die Neonstrahlen; dies Resultat wird vollkommen verständlich, wenn man den komplizierten Charakter des Kanalstrahlenbündels in Betracht zieht, das unter den gegebenen Bedingungen aus einer großen Zahl einzelner, nach m, e und v ungleichen Komponenten bestand.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit geben die Möglichkeit, folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Die oben beschriebene Methode gestattet, die Mittelwerte der Absorptionskoeffizienten der Kanalstrahlen durch feste Körper zu messen.

2. Die Messung der Absorption der Kanalstrahlen des Wasserstoffs bei verschiedenen Entladungspotentialen zeigt, daß ihr Absorptionskoeffizient mit der Erhöhung des Entladungspotentials abnimmt.

3. Von den untersuchten festen Körpern ergibt die geringste Absorption der Kanalstrahlen (des Wasserstoffs und Neons) Glas, die größte Platin; die Kanalstrahlen des Neons werden bedeutend stärker absorbiert als die Wasserstoffkanalstrahlen.

4. Die Absorption der Kanalstrahlen des Wasserstoffs und Neons richtet sich nicht nach dem einfachen Exponentialgesetz; diese Abweichungen sind für die Neonstrahlen größer und für die Wasserstoffstrahlen geringer.

Moskau, Physikalisches Institut der Staatlichen Universität, April 1930.

Über den Zusammenhang zwischen den Cauchy-Riemannschen und Diracschen Differentialgleichungen.

Von **D. Iwanenko** und **K. Nikolsky** in Charkow und Leningrad.

(Eingegangen am 8. Mai 1930.)

Es wird darauf hingewiesen, daß man die gewöhnlichen Cauchy-Riemannschen Differentialgleichungen als das Resultat der Linearisierung der in den Differentialoperatoren quadratischen Laplaceschen Gleichung auffassen kann. Die Diracsche Gleichung ohne das Massenglied erweist sich als die Cauchy-Riemannsche Bedingung für Biquaternionen.

1. Im folgenden werden wir die Integralformulierung der Cauchy-Riemannschen Bedingungen der Theorie der Funktionen der komplexen Variablen benutzen. Setzen wir

$$f(x, y) = u + iv = w$$

und

$$dz = dx + i dy,$$

so wird die Greens-Ostrogradskysche Umformung des zweifachen Integrals lauten:

$$\int_C w\, dz = i \iint_S \left(\frac{\partial w}{\partial x} + i \frac{\partial w}{\partial y}\right) dx\, dy. \tag{1}$$

Die Cauchy-Riemannschen Bedingungen bedeuten die Unabhängigkeit des Wertes des Integrals von dem Integrationsweg. Als Bedingung der Monogenität erhalten wir also

$$\oint w\, dz = i \iint \left(\frac{\partial w}{\partial x} + i \frac{\partial w}{\partial y}\right) dx\, dy = 0,$$

was zu zwei Differentialgleichungen

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x} \tag{2}$$

führt.

Es ist bekannt, daß u und v beide der Laplaceschen Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = 0$$

genügen. Wir können die C.-R.-Gleichungen* (2) der ersten Ordnung als Resultat der Linearisierung** der zweidimensionalen Laplaceschen Gleichung ansehen.

Wir bemerken, daß in diesem Linearisierungsprozeß das System der einfachsten hyperkomplexen Zahlen verwendet war; nämlich zwei hyperkomplexe Zahlen: die gewöhnliche 1 und $i = \sqrt{-1}$. Umgekehrt kann man durch Angabe eines Systems von hyperkomplexen Zahlen eine Gleichung vom Laplaceschen Typus „linearisieren". Diesen hyperkomplexen Zahlen können wir eindeutig ein System von Matrizen zuordnen.

Es sei z. B. das System der Zahlen 1 und i durch die Multiplikationstafel gegeben:

	e_1	e_2
e_1	e_1	e_2
e_2	e_2	$-e_1$

$e_1 = 1 \qquad e_2 = i$

(diese Angabe der Koeffizienten γ_{ikl} in

$$e_i e_k = \sum_l \gamma_{ikl} e_l$$

definiert das ganze System***).

Wir sind dann imstande, diesem System der komplexen Zahlen die zwei Bilinearformen zuzuordnen:

$$A_i = \sum_{(k,s)} \gamma_{kis} x_k y_s .$$

Nehmen wir für x_k die beiden Komponenten von w: $x_1 = u_1$, $x_2 = u_2$ und für y_1 und y_2 dx_1 bzw. dx_2, so erhalten wir gerade die beiden reellen unabhängigen Koeffizienten von e_k des Integranden in (1).

Die beiden C.-R.-Bedingungsgleichungen (2) können wir in Form einer einzigen Matrixgleichung

$$\alpha_1 \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial}{\partial y}, \quad \varphi = 0 \tag{3}$$

darstellen, wo

$$\varphi = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}, \qquad \alpha_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = 1, \qquad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = i$$

sind. Hier begegnen wir demselben System der beiden einfachsten hyperkomplexen Zahlen 1 und i, welches uns die „Linearisierung" der zwei-

* C.-R. = Cauchy-Riemann.
** Das Wort „Linearisierung" wird hier im Diracschen Sinne gebraucht.
*** E. Cartan, E. Study, Encyclopédie des Sciences Math. t. I. Fasc. 3.

dimensionalen Laplaceschen Gleichung ermöglicht hat. Im allgemeinen kann man irgendwelches System der Matrizen, die in sich eine Gruppe bilden, als ein System der hyperkomplexen Zahlen auffassen. Mit Hilfe der Multiplikationstafel des Systems der hyperkomplexen Zahlen werden die entsprechenden Matrizen auf folgende Weise gebaut. Wir definieren die Matrizen α_i durch

$$\alpha_i \varphi = e_i U, \quad \text{wo} \quad U = \sum_i e_i \varphi_i -$$

die allgemeine Gestalt einer beliebigen Zahl in dem System ist, z. B. $\alpha_1 \varphi = e_1 U = e_1 u_1 + e_2 u_2$, und erhalten speziell die Elemente der Matrix α_1 aus der folgenden Tabelle:

	φ_1	φ_2
e_1	a_{11}	a_{12}
e_2	a_{21}	a_{22}

$$a_{11} = a_{22} = 1, \quad a_{12} = a_{21} = 0,$$

also

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix};$$

analog erhalten wir für α_2

$$\alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Also gelangen wir zu denselben Matrizen α_1, α_2, die in den C.-R.-Gleichungen auftreten.

2. Wir gehen nun zu dem dreidimensionalen Falle über.

L. Hanni* folgend, schreiben wir das dreidimensionale komplexe Differentialelement als

$$d\gamma = dS \left\{ j_1 \cos(n\,x) + j_2 \cos(n\,y) + j_3 \cos(n, z) \right\},$$

wo j_1, j_2, j_3 die Quaternioneneinheiten sind**.

$f(x, y, z)$ setzen wir auch als

$$f(x, y, z) = u_x j_1 + u_y j_2 + u_z j_3 = u$$

an.

Die entsprechende Green-Ostrogradskysche Integralumformung lautet

$$\iint u\, d\gamma = \iiint \left(j_1 \frac{\partial u}{\partial x} + j_2 \frac{\partial u}{\partial y} + j_3 \frac{\partial u}{\partial z} \right) dx\, dy\, dz,$$

wo links das Integral über die Oberfläche S gebildet ist.

---

* L. Hanni, Tohoku Math. Journ. **5**, 142, 1914.

** $j_1^2 = j_2^2 = j_3^2 = -1$, $j_1 j_2 = j_3$, $j_3 j_1 = j_2$, $j_2 j_3 = j_1$, $j_3 j_2 = -j_1$, $j_1 j_3 = -j_2$, $j_2 j_1 = -j_3$.

Wie früher, leiten wir daraus die C.-R.-Gleichungen als Bedingung des Nullwerdens des komplexen Integrals genommen über die geschlossene Oberfläche ab:

$$j_1 \frac{\partial u}{\partial x} + j_2 \frac{\partial u}{\partial y} + j_3 \frac{\partial u}{\partial z} = 0.$$

In reeller Form:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial u_x}{\partial y} - \frac{\partial u_y}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial u_x}{\partial z} - \frac{\partial u_z}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial u_y}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial y} = 0, \\ &\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Diese Gleichungen können wir als die Linearisierung der entsprechenden Laplaceschen Gleichung ansehen. Dieselben Gleichungen (4) schreiben wir in Matrizenform ganz analog der Gleichung (3) des zweidimensionalen Falles:

$$D_1 \frac{\partial}{\partial x} + D_2 \frac{\partial}{\partial y} + D_3 \frac{\partial}{\partial z}, \quad \varphi = 0^*,$$

wo die Matrizen D_i die folgenden Bedingungen erfüllen:

$$\begin{aligned} D_1 D_2 - D_2 D_1 &= D_3 \\ D_2 D_3 - D_3 D_2 &= D_1 \\ D_3 D_1 - D_1 D_3 &= D_2 \end{aligned}$$

und explizit die Form haben:

$$D_1 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad D_2 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad D_3 = \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

(Wir bemerken, daß die drei Matrizen D_k den quantenmechanischen Matrizen der Komponenten des Drehmomentes äquivalent sind.)

Die dreidimensionalen C.-R.-Gleichungen (4) könnten wir, wie früher, auch unmittelbar mittels der Multiplikationstafel des passend gewählten Systems der hyperkomplexen Zahlen erhalten. Es entsteht hier also die Frage nach der Wahl eines solchen hyperkomplexen Systems.

---

* Hier ist die Divergenzgleichung weggelassen. Die dreidimensionale Verallgemeinerung der C.-R.-Bedingungen wurde auch von C. Runge untersucht. Er hat auf eine andere mögliche Verallgemeinerung hingewiesen, die den Eulerschen hydrodynamischen Gleichungen wesensgleich ist (Göttinger Nachr. 1922, Heft 2, S. 129). Diese Gleichungen haben aber einen nichtlinearen Charakter und gehören nicht zum Gegenstand unserer Überlegungen. Siehe auch E. R. Hedrick, L. Ingeld, Trans. Amer. Math. Soc. **27**, 551, 1925.

Offenbar muß man die Zahl der fundamentalen Einheiten $n \geqq p$ nehmen (wo p die Zahl der unabhängigen Variablen in der Laplacescher Gleichung ist).

Versuchsweise benutzen wir das Quaternionensystem, nämlich dessen „klassische" Auffassung in dem dreidimensionalen Raume. Nach der dargelegten Methode bilden wir

$$\alpha_k \varphi = e_k u.$$

Z. B.

$$D_1' \varphi = J_1 U = -U_1 + j_3 U_2 - j_2 U_3,$$

also

$$D_1' \varphi = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

Die vierte Zeile entspricht dem Gliede $\partial u_1/\partial x_1$ in der Bedingung div $U = 0$.

3. In dem vierdimensionalen Falle setzen wir* für das Differentialelement der unabhängigen komplexen Veränderlichen

$$d\Omega = dV \left\{ j_1 \cos(n x_1) + j_2 \cos(n x_2) + j_3 \cos(n x_3) + i \cos(n x_4) \right\}$$

und für $f(x_1, x_2, x_3, x_4)$ entweder

$$f(x_1, \ldots, x_4) = j_1 (u_x + i v_x) + j_2 (u_y + i v_y) + j_3 (u_z + i v_z) = u + iv,$$

d. h. ein Bivektor, oder

$$f(x_1, \ldots, x_4) = j_1 (U_1 + i V_1) + j_2 (U_2 + i V_2) + j_3 (U_3 + i V_3) + (U_4 + i V_4)$$
$$= U + i \mathfrak{V},$$

d. h. ein Biquaternion. Die entsprechenden Green-Ostrogradskyschen Integralsätze für beide Fälle lauten:

$$\int\int\int (u + iv) \cdot d\Omega = \int\int\int\int \left[j_1 \frac{\partial (u + vi)}{\partial x_1} + j_2 \frac{\partial (u + vi)}{\partial x_2} + j_3 \frac{\partial (u + vi)}{\partial x_3} + i \frac{\partial (u + vi)}{\partial x_4} \right] dx_1 dx_2 dx_3 dx_4$$

und

$$\int\int\int (U + i\mathfrak{V})\, d\Omega = \int\int\int\int \left[\sum_{k=1}^{3} j_k \frac{\partial (U + i\mathfrak{V})}{\partial x_k} + i \frac{\partial (U + i\mathfrak{V})}{\partial x_4} \right] dx_1 dx_2 \cdot dx_3 dx_4. \quad (5)$$

* $i j_k = j_k i$, $i^2 = -1$. Vgl. L. Hanni, l. c.

Die zugehörigen C.-R.-Differentialgleichungen lauten dann für einen Bivektor:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial v_x}{\partial ct} &= \frac{\partial u_z}{\partial y} - \frac{\partial u_y}{\partial z}, & \frac{\partial u_x}{\partial ct} &= \frac{\partial v_y}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial y}, \\ \frac{\partial v_y}{\partial ct} &= \frac{\partial u_x}{\partial z} - \frac{\partial u_z}{\partial x}, & \frac{\partial u_y}{\partial ct} &= \frac{\partial v_z}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial z}, \\ \frac{\partial v_z}{\partial ct} &= \frac{\partial u_y}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial y}, & \frac{\partial u_z}{\partial ct} &= \frac{\partial v_x}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial x}, \\ \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} &= 0, & \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

(wo $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$, $x_4 = ct$ ist), und für ein Biquaternion:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial v_1}{\partial x_4} - \frac{\partial u_4}{\partial x_1} - \frac{\partial u_3}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_3} &= 0, & \frac{\partial u_1}{\partial x_4} + \frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_3}{\partial x_2} - \frac{\partial v_2}{\partial x_3} &= 0, \\ \frac{\partial v_2}{\partial x_4} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1} - \frac{\partial u_4}{\partial x_2} - \frac{\partial u_1}{\partial x_3} &= 0, & \frac{\partial u_2}{\partial x_4} - \frac{\partial v_3}{\partial x_1} + \frac{\partial v_4}{\partial x_2} + \frac{\partial v_1}{\partial x_3} &= 0, \\ \frac{\partial v_3}{\partial x_4} - \frac{\partial u_2}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} - \frac{\partial u_4}{\partial x_3} &= 0, & \frac{\partial u_3}{\partial x_4} + \frac{\partial v_2}{\partial x_1} - \frac{\partial v_1}{\partial x_2} + \frac{\partial v_4}{\partial x_3} &= 0, \\ \frac{\partial v_4}{\partial x_4} + \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} &= 0, & \frac{\partial u_4}{\partial x_4} - \frac{\partial v_1}{\partial x_1} - \frac{\partial v_2}{\partial x_2} - \frac{\partial v_3}{\partial x_3} &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Wir sehen, daß die C.-R.-Gleichungen für einen Bivektor die gewöhnlichen Maxwellschen Gleichungen* für das Vakuum sind, wenn wir $x_4 = ct$ setzen und u und v den $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ entsprechen lassen. Setzen wir in (7) $x_4 = ct$, $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$, so können wir die C.-R.-Gleichungen (7) in knapper Matrizenform umschreiben:

$$\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial ct} + i\varrho_3\sigma_1\frac{\partial}{\partial x} + i\varrho_2\sigma_3\frac{\partial}{\partial y} + i\varrho_2\sigma_3\frac{\partial}{\partial z}, \quad \psi = 0. \qquad (8)$$

Analog erhalten wir für (6) (für die Maxwellschen Gleichungen):

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\frac{\partial}{\partial ct} + \begin{pmatrix} D_1 & 0 \\ 0 & D_1 \end{pmatrix}\frac{\partial}{\partial x} + \begin{pmatrix} D_2 & 0 \\ 0 & D_2 \end{pmatrix}\frac{\partial}{\partial y} + \begin{pmatrix} D_3 & 0 \\ 0 & D_3 \end{pmatrix}\frac{\partial}{\partial z}, \quad \varphi = 0.$$

Der Ausdruck (8) fällt mit den vier ersten Gliedern der Diracschen Gleichung zusammen, d. h. der Gleichung ohne das Massenglied ($2\pi mc/h = 0$). Die

* Die Identität der C.-R.-Bedingungen für den vierdimensionalen Raum mit den Maxwellschen Gleichungen war schon vor langer Zeit bekannt. Siehe z. B. G. Y. Rainich (Trans. Amer. Math. Soc. **27**, 106, 1925), der in seiner sehr interessanten Arbeit, der wir die Anregung zu unseren Überlegungen verdanken, auch die Frage nach der Verallgemeinerung des Residuumsbegriffs aufgestellt hat.

acht Funktionen u und v sind die reellen und imaginären Teile der vier Diracschen komplexen ψ.

4. Die Maxwellschen und Diracschen Gleichungen mit $2\pi mc/h = 0$ sind also durch die Linearisierung der vierdimensionalen Wellengleichung erhältlich. Man sieht hier ohne weiteres, daß die Maxwellsche und die Diracsche Gleichung (letztere sogar ohne Massenglied) keineswegs einen gemeinsamen Ursprung haben. Die Maxwellschen Gleichungen, die mittels des Bivektors eingeführt waren, haben in bezug auf Transformationen einen spezifisch vektoriellen Charakter. Für einen Bivektor haben wir nämlich, wenn wir die Bezeichnungen der Quaternionentheorie* anwenden,

$$B' = TBT',$$

wo beide Bivektoren (Transformatoren) T und T' in den Cayley-Kleinschen Parametern linear sind. Anders mit den Biquaternionen Q. In der Transformationsformel

$$Q' = Q_1 Q Q_2$$

kann Q_2 gleich Eins gesetzt werden; dann hat das transformierte Biquaternion einen in den Cayley-Kleinschen Parametern linearen Charakter; d. h. es transformiert sich wie die Diracschen Funktionen ψ**.

Wollen wir die vollständige Diracsche Gleichung in Betracht ziehen, so müssen wir die rechte Seite der Integralformen der C.-R.-Bedingungen (5) nicht gleich Null, sondern gleich

$$\int (U + i\mathfrak{V})\, d\Omega = \frac{2\pi mc}{h} \int\int\int\int (U - i\mathfrak{V})\, dx_1\, dx_2\, dx_3\, dx_4$$

setzen. Wir müssen diese Tatsache als eine Verletzung der Monogenität der hyperkomplexen Funktionen $(U + i\mathfrak{V})$ betrachten.

Nach dem oben Gesagten könnten wir die folgende Frage aufstellen: es sei die fünfdimensionale Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_5^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_5^2} = \frac{m^2 c^2}{h^2}\psi$$

gegeben, man führte die Linearisierung dieser Gleichung mittels eines passend gewählten Systems der fünf oder mehr hyperkomplexen Zahlen aus. Das System aus fünf hyperkomplexen Zahlen ist kaum befriedigend,

* Vgl. F. Klein, Vorlesungen über die Entwicklung der Mathematik, II., S. 84; E. Study, Math. Ann. **39**, 441, 1891; H. Rothe, Enc. Math. Wiss. III_1 7, 1277.

** Dadurch wird auch der Mißerfolg zahlreicher Versuche, die Diracschen Gleichungen zu „Maxwellisieren", erklärt.

denn die Multiplikationstabelle reduziert sich auf eine Quaterniontafel und auf ein Quadrat mit j_s; es gilt

$$j_s j_k = j_k j_s = 0 \quad (k = 0, 1, 2, 3).$$

Augenscheinlich haben wir eine große Freiheit in der Wahl des nötigen Systems. Ohne dabei auf die Eindeutigkeitsfrage einzugehen, beschränken wir uns auf einige Hinweise auf das in die Quantenmechanik von Dirac eingeführte Linearisierungsverfahren. Die entsprechende Aufgabe wurde von Hurwitz behandelt*. Dabei ergab sich, daß im Falle der antikommutierenden Matrizen der Rang der Matrizen erstens ein gerader sein muß und zweitens bei der gegebenen Zahl der Matrizen $k = 2r + 1$ und $k' = 2r$ nicht kleiner als 2^r sein kann (der Rang kann auch $m \cdot 2^r$ sein, wo m eine ganze Zahl ist). Z. B. erhalten wir für das System der fünf antikommutierenden für den Matrizenrang

$$2r + 1 = 5, \quad r = 2, \quad 2^r = 4,$$

was wirklich der Eddingtonschen Pentade** der Matrizen entspricht. Für $k = 3$ erhalten wir $r = 1$, $2r + 1 = 3$, d. h. nur drei antikommutierende Matrizen vom Rang 2 (in der Quantenmechanik Paulische Spinmatrizen genannt). Die Diracsche Linearisierung der fünfdimensionalen Laplaceschen Gleichung erscheint als mit Hilfe des einfachsten hyperkomplexen Systems (nach den Quaternionen) durchgeführt***. Dies System ist nichts anderes als das Produkt der beiden unabhängigen gewöhnlichen Quaternionensysteme Q und Q', so daß

$$Q_i Q_k = -Q_k Q_i, \quad Q_i^2 = -1, \quad Q_i'^2 = -1 \text{ usw.}$$

und

$$Q_k Q_e' = Q_e' Q_k.$$

Das System hat offenbar 16 fundamentale Einheiten, denen die Gruppe der 16 linear unabhängigen Matrizen entspricht. Aus der Tafel der Produkte $Q_e Q_k$ ersehen wir, daß die Komplexe aus den fünf antikommutierenden Einheiten gebildet werden können, die also zur Linearisierung der fünfdimensionalen Laplaceschen Gleichung genügen. (Nach dem oben Gesagten besitzen diese Matrizen den Rang 4.)

Hier haben wir das Beispiel der Linearisierung einer Gleichung in n Veränderlichen mit Hilfe eines hyperkomplexen Systems mit $p > n$ Einheiten.

---

* A. Hurwitz, Math. Ann. **88**, 1, 1922.

** A. S. Eddington, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 524, 1928.

*** G. Scheffers, Math. Ann. **39**, 293, 1891. Die sogenannten Quaternionensysteme.

Merken wir an, daß die den Q und Q' entsprechenden Matrizen untereinander in derselben Beziehung wie die Diracschen σ und ϱ stehen. Spezialisieren wir die allgemeine 16reihige hyperkomplexe Zahl durch die Forderung $u_i = u_{16-i}$, wo u_i die reellen Teile der Diracschen ψ-Funktionen sind, so erscheinen die C.-R.-Bedingungen für ein solches hyperkomplexes System als den Diracschen Gleichungen äquivalent.

Es entsteht eine interessante Frage nach der Möglichkeit der Einführung des Residuumsbegriffs bei allen erwähnten hyperkomplexen Systemen, besonders bei der Diracschen Gleichung. Sie bleibt jedoch noch ein offenes mathematisches Problem*.

Wir freuen uns, Herrn Dr. V. Fock für einige wertvolle Bemerkungen herzlich danken zu können.

* Das Schwierige ist dabei die Notwendigkeit, die zwei Differentialkoeffizienten zu unterscheiden. P. W. Ketchum, Trans. Amer. Math. Soc. **30**, 641, 1928; L. Autonne, Journ. Math. (6) **3**, 53, 1907.

Kohäsionseigenschaften von Calciumchloridkristallen.

Von **Günther Heyse** in Halle a. d. S.

(Eingegangen am 11. Mai 1930.)

Spalt- und Zerreißversuche an $CaCl_2$-Schmelzflußkristallen ergeben Spaltebenenrichtungen, die nur mit tetragonaler Symmetrie verträglich sind; die bisher unbekannte Struktur ist wahrscheinlich die des Rutilgitters. Die Zerreißfestigkeit normal zu den vollkommeneren Spaltebenen (100) ist merklich kleiner als jene normal zu den unvollkommeneren Spaltebenen (001). Bestimmung der Zerreißfestigkeit des regulären $SrCl_2$ senkrecht zu den (111)-Spaltebenen.

1. Die nachfolgenden Ergebnisse sind aus orientierenden Versuchen hervorgegangen, das von Kyropoulos herrührende*, bisher wohl nur an den Alkalihalogeniden genauer erprobte Verfahren zur Herstellung von Schmelzfluß-Einkristallen auf Erdalkalihalogenide anzuwenden. Die reinsten käuflichen Präparate dieser Stoffe zersetzen sich allerdings, wenn auch teilweise nur geringfügig, beim Schmelzen, wodurch die nur unbefriedigenden Resultate bei $SrBr_2$, $CaBr_2$ und $BaCl_2$ mitbedingt sein mögen. Gute Ergebnisse wurden bei $SrCl_2$ und $CaCl_2$ erhalten, doch gelang es nicht, die spröden Kristalle völlig wasserklar herzustellen**.

Bei $SrCl_2$ konnten einkristalline Spaltstücke von etwa 2 cm Länge und 5 mm^2 Querschnitt erhalten werden. Die reguläre Symmetrie des $SrCl_2$ war an der ausgezeichneten Spaltbarkeit nach Oktaederebenen mühelos erkennbar, also ebenso wie bei Flußspat, mit dem es die Gitterstruktur gemeinsam hat***. Einige an derartigen Spaltstäbchen angestellte Zerreißversuche ergaben als Höchstwert für die Zerreißfestigkeit senkrecht zu (111) etwa 1100 g/mm^2.

2. Bei $CaCl_2$ ließen sich verhältnismäßig leicht gute einkristalline Spaltstücke von etwa 3 cm Länge und 1 cm^2 Querschnitt herstellen. Nachdem die Struktur des $CaCl_2$ noch unbekannt ist, wurde versucht, auf Grund der Kohäsionseigenschaften darüber nähere Anhaltspunkte zu gewinnen. Einen Fingerzeig dafür, daß hier keine Fluoritstruktur mehr vorliegen dürfte****,

---

* S. Kyropoulos, ZS. f. anorg. Chem. **154**, 308, 1926.

** Näheres bei G. Heyse, Staatsexamenarbeit Halle 1930.

*** Vgl. P. P. Ewald und C. Hermann, Strukturbericht 1913—1926, S. 150, 187; ferner F. Thilo, Dissertation Jena 1927.

**** Die Literaturangaben (vgl. z. B. Doelter-Leitmeier, Handb. d. Mineralchem. **4**, 190—192, 1930) sind äußerst widersprechend, immerhin war durch A. Sacchi und E. S. Larsen regulärer Bau vermutet worden, trotz der von Fluorit verschiedenen Spaltbarkeit. Vgl. auch P. Groth, Chemische Kristallographie **1**, 208, 1906.

liefern die bekannten Goldschmidtschen Betrachtungen*. Nach Goldschmidt gilt für das Radienverhältnis ϱ von Anion und Kation der Fluoritstrukturen $\varrho > 0{,}67$, ein Wert, der nur in einem Falle (0,66) empirisch unterschritten wird. $0{,}67 \geqq \varrho > 0{,}4$ ist für die Rutilstrukturen erfüllt. Bei $CaCl_2$ ist $\varrho = 0{,}59$, somit Rutilstruktur wahrscheinlich. Den gleichen Wert von ϱ besitzen MnF_2 und NiF_2, beide mit Rutilstruktur; das tetragonale Achsenverhältnis c/a dieser beiden Strukturen beträgt 0,67 bzw. 0,66, so daß der gleiche Wert auch für $CaCl_2$ vermutet werden darf**.

Die gefundenen zahlreichen Spaltebenenrichtungen wurden goniometrisch vermessen und sind mit einer derartigen Struktur tatsächlich in sehr guter Übereinstimmung, so daß im folgenden eine tetragonale (allenfalls rhombisch-pseudotetragonale) Bezeichnung der Spaltebenen zugrunde gelegt wird. Ausgezeichnete Spaltbarkeit besitzen (100) bzw. (010), etwas weniger vollkommene (110) bzw. $(1\bar{1}0)$; gute Spaltbarkeit zeigen die Basis (001) sowie die Ebenen (101). Endlich trat auch Spaltung nach merklich unebenen Pyramidenflächen auf, die unter Voraussetzung eines tetragonalen Achsenverhältnisses $c/a = 0{,}66$ wahrscheinlich als (112) aufzufassen sind.

3. Durch die große Anzahl, aber verschiedene Güte der gefundenen Spaltungsebenen war es nahegelegt, durch Zerreißversuche noch weiteren Aufschluß über die Kohäsionsverhältnisse der $CaCl_2$-Schmelzflußkristalle zu gewinnen. Infolge der ausgezeichneten Spaltbarkeit nach (100) bzw. (010) gelang es nur zwei parallelepipedische Spaltstäbchen für eine Zugrichtung senkrecht zu (100) herzustellen; die größere der beiden gefundenen Zerreißspannungen beträgt rund 500 g/mm².

Für eine Zugrichtung senkrecht zu (001) konnte demgegenüber eine wesentlich größere Anzahl (60) von parallelepipedischen Spaltstäbchen mit Seitenebenen (100) hergestellt werden. Hier ergab sich das merkwürdige Phänomen, daß, etwa mit gleicher Häufigkeit, zwei verschiedene Arten von Reißflächen auftraten. Für die stets glatte Basisebene als Reißfläche wurde hierbei als Kohäsionshöchstwert senkrecht dazu 2100 g/mm² festgestellt. In den übrigen Fällen zeigte sich eine um etwa 15 bis 20° gegen (001) geneigte, sehr unebene Reißfläche, zusammengesetzt aus (112)-, und in geringerer Anzahl aus (001)-Ebenenstücken (mikroskopische Beob-

* Vgl. etwa F. v. Wolff, Einführung in die Kristallstrukturlehre, S. 110 ff.

** Erst nach Abschluß der hier berichteten Ergebnisse wurde uns bekannt, daß Ch. B. Slawson, Amer. Min. **14**, 160, 1929, an künstlich aus der Schmelze dargestelltem $CaCl_2$ aus Messungen der Brechungsquotienten auf pseudotetragonale, wahrscheinlich rhombische Kristallform geschlossen hat.

achtung). Als Höchstwert der Normalspannung senkrecht zu diesen Reißflächen ergab sich 1700 g/mm².

Angesichts der hohen Sprödigkeit der Schmelzflußkristalle ist eine merkliche Verfälschung der erhaltenen Kohäsionswerte durch plastische Verformung und Verfestigung unwahrscheinlich. Infolge der Möglichkeit, ohne besondere mechanische Bearbeitung Spaltstäbchen für die Zugrichtung senkrecht zu (001) herzustellen, die entweder nur von (100)- oder nur von (110)-Ebenen begrenzt sind, würde an $CaCl_2$ eine einwandfreie Nachprüfung der bekannten Voigtschen Behauptung ausführbar sein, daß die Größe der Zerreißfestigkeit von der Orientierung der Seitenflächen der Zerreißstäbchen abhänge.

4. Als Ergebnis der vorstehenden orientierenden Versuche kann mit erheblicher Sicherheit festgehalten werden: a) daß $CaCl_2$ tetragonal, allenfalls rhombisch-pseudotetragonal kristallisiert, b) daß die Zerreißfestigkeit normal zu den vollkommeneren Spaltebenen (100) merklich kleiner ist, als jene normal zu den unvollkommeneren Spaltebenen (001).

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, 9. Mai 1930.

Über die ferromagnetischen Theorien von P. Weiss und W. Heisenberg.

Von **Kotarô Honda** in Sendai (Japan).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1930.)

§ 1. Die Langevinsche Theorie des Paramagnetismus. Die Langevinsche Theorie des Paramagnetismus* ist, obgleich sie klassisch ist, vom theoretischen Standpunkt sehr wichtig. In ihrer ursprünglichen Form gilt sie für zweiatomige Gase, ist aber in ihrer Anwendung auf flüssige und feste Körper erweitert worden. Sie bildet die Grundlage der Weissschen Theorie** des Ferromagnetismus ebenso wie der Heisenbergschen***; das Weisssche molekulare Feld geht auf dieselbe Theorie zurück. Es ist daher außerordentlich wichtig, ausführlich auf die bei der Aufstellung der Theorie zugrunde gelegten Annahmen und auf die Abgrenzung ihrer Anwendbarkeit einzugehen.

Langevin ging von der Annahme aus, daß sämtliche Moleküle eines zweiatomigen Gases ein konstantes magnetisches Moment besitzen und daß die Richtungen ihrer magnetischen Achsen im unmagnetisierten Zustande gleichförmig über alle Richtungen im Raume verteilt sind. Wird dagegen ein Magnetfeld angelegt, so wird diese gleichförmige Verteilung der magnetischen Achsen gestört und die neue Verteilung wird in Richtung des Feldes etwas dichter. Er nimmt an, daß die neue Verteilung der magnetischen Achsen durch das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz gegeben ist; dies bedeutet: ist M das magnetische Moment des Molekularmagnets, der sich in einem Magnetfeld H befindet und mit diesem einen Winkel α einschließt, so wird angenommen, daß die Zahl der Moleküle dn, deren Magnetachse zwischen den beiden Kegeln mit den Öffnungswinkeln α und $\alpha + d\alpha$ liegt, proportional $e^{\frac{HM\cos\alpha}{kT}}$ ist, wo k die auf ein Molekül bezogene Gaskonstante und T die absolute Temperatur bedeuten. Sind σ und σ_0 die Magnetisierung und ihr Sättigungswert pro Grammolekül, so ergibt eine einfache Rechnung

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \mathfrak{Cotg}\, a - \frac{1}{a}, \qquad a = \frac{MH}{kT} = \frac{\sigma_0 H}{RT}.$$

---

* P. Langevin, Ann. chim. phys. **5**, 70, 1905.
** P. Weiss, Arch. des Sci. **31**, 401, 1911; **37**, 105, 201, 1914.
*** W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.

Im Falle eines paramagnetischen Gases ist a sehr klein, so daß sich diese Gleichung auf

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{a}{3} = \frac{\sigma_0 H}{3RT}$$

reduziert. Dies ist das bekannte Curiesche Gesetz.

Wir wollen nun auf eine wesentliche Schwierigkeit eingehen, die die soeben angedeutete Theorie bietet.

Wir wollen zunächst annehmen, daß der elementare Magnetismus auf Elektronen zurückzuführen ist, die entweder um den Kern des Atoms — Bohrsche Magnetonen — oder um ihre eigene Achse — Kreiselelektronen — rotieren. Nun zeigt die Theorie der Elektronendynamik oder die Kreiseltheorie, daß ein System umlaufender Elektronen oder Kreiselelektronen durch eine magnetische Kraft nicht magnetisiert werden kann*. Daher kann man auf diese Elektronen das Maxwell-Boltzmannsche Gesetz nicht anwenden; denn dies Gesetz setzt die Ablenkbarkeit der Elementarmagnete in die Richtung der magnetischen Kraft voraus, was in Wirklichkeit aber nicht der Fall ist. Man kann die Frage stellen, ob es nicht möglich ist, daß die Larmorpräzession durch thermische Zusammenstöße gedämpft wird und dadurch die Bohrschen Magnetonen in die Feldrichtung gedreht werden; ich habe aber in meiner früheren Arbeit** gezeigt, daß das unmöglich ist. Andererseits gibt es beim absoluten Nullpunkt überhaupt keine thermischen Zusammenstöße und mit wachsender Temperatur nehmen sie allmählich an Stärke zu. Wenn es also möglich wäre, durch thermische Zusammenstöße die Bohrschen Magnetonen oder Kreiselelektronen in die Feldrichtung zu drehen, so müßte die Magnetisierung des Gases von ihrem Wert am absoluten Nullpunkt allmählich mit steigender Temperatur zunehmen; dies ist in der Natur aber niemals der Fall. Man kann daher schließen, daß das Bohrsche Magneton oder die Kreiselelektronen weder am absoluten Nullpunkt noch bei irgendeiner anderen Temperatur magnetisierbar sind.

In unserem neuen Modell des magnetischen Atoms** hat der Kern ein magnetisches Moment, wogegen sein mechanisches Moment durch den entgegengesetzten Einfluß der im entgegengesetzten Sinne im Kern rotierenden Elektronen und Protonen fast aufgehoben wird. Die um den Kern laufenden Bohrschen Elektronen üben ein starkes magnetisches Feld

---

* K. Honda, ZS. f. Phys. **47**, 691, 1928; Magnetic Properties of Matter, S. 168—173, 1928.

** K. Honda, ZS. f. Phys. **56**, 860, 1929.

auf den Kernmagnet aus, dessen Größe im Falle des Eisens mehrere tausend Gauß erreicht. So ist die Richtung der Magnetachse des Kernes immer der des magnetischen Moments der Bohrschen Elektronen parallel, so daß das resultierende Moment des Atoms gleich der Summe dieser beiden ist. Diese Beziehung gilt nicht nur für ferromagnetische Elemente, sondern auch für andere, solange der Kern ein magnetisches Moment besitzt. Wirkt auf ein so beschaffenes magnetisches Atom ein äußeres Feld ein, so wird der Kernmagnet und infolgedessen auch der Magnet, der auf die umlaufenden Elektronen zurückzuführen ist, streben, sich in die Richtung des Magnetfeldes zu drehen; das bedeutet, daß unser Modell des magnetischen Atoms magnetisierbar ist. Daher kann man auf dies Modell das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz sicher anwenden. Im Vorübergehen sei erwähnt, daß unser Modell des magnetischen Atoms für den gyromagnetischen Effekt das richtige Verhältnis von mechanischem und magnetischem Moment, nämlich m/e liefert*.

§ 2. Die Theorien des Ferromagnetismus von Weiss und Heisenberg. P. Weiss hat eine Theorie des Ferromagnetismus veröffentlicht, die eine Erweiterung der Langevinschen Theorie des Paramagnetismus darstellt. Nach dieser Theorie ist

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \mathfrak{Cotg}\, a - \frac{1}{a}, \qquad a = \frac{\sigma_0 H}{RT}.$$

Da R sehr groß ist, sind a und damit auch σ außerordentlich klein selbst in einem sehr starken Felde, soweit es mit gewöhnlichen Mitteln erreichbar ist. Wenn wir daher versuchen wollen, den Ferromagnetismus aus dieser Theorie zu erklären, so müssen wir irgendeine Annahme einführen. Weiss nahm an, daß jedes Molekül einer ferromagnetischen Substanz, die sich in einem äußeren Felde befindet, gleichzeitig einem zweiten starken Felde ausgesetzt ist, das mit dem äußeren Feld die Richtung gemeinsam hat. Von diesem sogenannten molekularen Felde wird angenommen, daß es durch die gegenseitige Wirkung benachbarter Moleküle entsteht und der Magnetisierungsintensität I proportional ist. Daher ist das tatsächlich vorhandene Feld die Summe des äußeren Feldes H_0 und des molekularen Feldes H_m. Ist N der Proportionalitätsfaktor, so haben wir also

$$H = H_0 + H_m = H_0 + NI.$$

Um aus dieser Annahme den Ferromagnetismus erklären zu können, muß das molekulare Feld mindestens mehrere Millionen Gauß betragen;

* K. Honda, ZS. f. Phys. **56**, 1929, l. c.

sonst kann die Substanz das Gebiet des Paramagnetismus nicht verlassen. Es ist jedoch sehr schwierig, den Ursprung eines molekularen Feldes von so enormer Größe zu erklären. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeit ist Weiss vor kurzem zu der Annahme gelangt, daß dies Feld nichtmagnetischer Art sei*. Sollte das der Fall sein, so kann es nicht wie eine magnetische Kraft behandelt werden und zu einem Magnetfeld addiert werden, wie es oben geschehen ist; denn während eine magnetische Kraft entgegengesetzt auf die Plus- und Minuspole der Elementarmagnete wirkt und so eine wichtige Rolle bei der Magnetisierung ferromagnetischer Körper spielt, wirken andere Arten von Kräften nicht derartig. Mit anderen Worten: Der Ausdruck $M(H_0 + H_m)\cos\alpha$ der Langevinschen Theorie kann nur dann die potentielle Energie der im Magnetfeld $(H_0 + H_m)$ befindlichen Elementarmagnete darstellen, wenn H_m von der Art einer magnetischen Kraft ist.

Diese Theorie erklärt nicht die an ferromagnetischen Substanzen beobachteten wichtigen Erscheinungen der Magnetisierungskurve mit einem Umkehrpunkt, die Hysteresis, den Temperatureffekt des induzierten Magnetismus usw. Zu den beiden ersten ist keine weitere Bemerkung notwendig, während bezüglich des letzten Effektes das Folgende gesagt werden muß: Nach der Theorie ist unterhalb des kritischen Punktes

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \mathfrak{Cotg}\, a - \frac{1}{a}$$

und

$$a = \frac{\sigma_0 (H_0 + NI)}{RT} \simeq \frac{\sigma_0 NI}{RT} = \frac{\sigma_0 N \varrho \sigma}{w R T}.$$

$$\frac{T}{\Theta} = \frac{3}{a}\frac{\sigma}{\sigma_0}, \qquad \text{wo } \Theta = \frac{\sigma_0^2 N \varrho}{3 w R}$$

bedeutet. Eliminieren wir a aus diesen beiden Gleichungen, so erhalten wir die Beziehung

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \varphi\left(\frac{T}{\Theta}\right),$$

eine Beziehung, die unabhängig ist vom äußeren Felde H_0 ebenso wie von der betrachteten Substanz; in Wirklichkeit hängt dieser Ausdruck aber nicht nur von der einzelnen Substanz, sondern auch von der Stärke des äußeren Feldes ab, wie die Fig. 1 und 2 zeigen.

---

* Vgl. auch Journ. de phys. **1**, 1, 1930.

Da die Heisenbergsche Theorie zum mindesten in der Form zu fast derselben Gleichung für die Magnetisierung führt, ist eine entsprechende Bemerkung auch auf sie anwendbar, außer wenn das Wechselwirkungsintegral J_0 negativ ist, in welchem Falle seine Gleichung den Paramagnetismus darstellt.

§ 3. Die Theorie von Fowler und Kapitza* für die Magnetostriktion und die Erscheinungen des kritischen Punktes. Ausgehend von der Heisenbergschen Theorie berechneten sie die spezifische

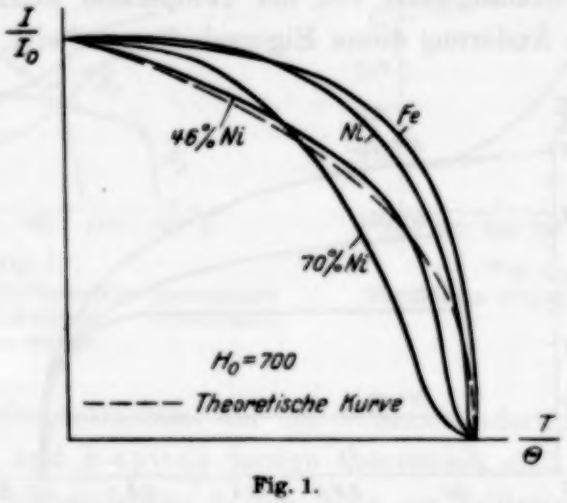


Fig. 1.

Wärme und die anomale Volumenänderung in der Nähe des kritischen Punktes, außerdem die Längenänderung bei der Magnetisierung; sie finden, daß das theoretische Ergebnis mit dem experimentellen gut übereinstimmt; aber eine genauere Untersuchung ihres Ergebnisses führt zum entgegengesetzten Schluß.

a) Wir wollen zunächst die spezifische Wärme in der Nähe des kritischen Punktes betrachten. Zuerst muß gezeigt werden, daß strenggenommen gar kein kritischer Punkt existiert, an dem die genannte Änderung eintritt, wie viele Physiker glauben. In Wahrheit stellt er den Endpunkt der Änderung dar, die schon bei tiefsten Temperaturen einsetzt, weswegen dieser Punkt selbst keine wichtige Bedeutung hat. Dies sieht man leicht aus den Temperaturkurven physikalischer Eigenschaften, wie sie Fig. 3 zeigt. Diese Kurven bringen die Abhängigkeit von Magnetisierung, thermischer Ausdehnung, elektrischem Widerstand und Wärmeinhalt von der Temperatur; die Temperaturabhängigkeit dieser Eigenschaften rührt von derselben inneren Änderung her und daher muß der Verlauf dieser Kurven einen engen Zusammenhang untereinander aufweisen. So zeigen alle diese

* Proc. Roy. Soc. London l. c.

Kurven mit zunehmender Temperatur, daß die Änderung, die bei den tiefsten Temperaturen einsetzt, allmählich wächst, wobei die Änderungsgeschwindigkeit immer größer wird, daß aber nahe dem kritischen Punkt diese Änderungsgeschwindigkeit abnimmt und in diesem Punkt selbst die letzte Spur der Änderung verschwindet; hinter dem kritischen Punkt werden diese Kurven zu geraden Linien. In der Tat sind die Änderungen dieser physikalischen Eigenschaften nur verschiedene Ausdrücke derselben inneren Änderung.

Obgleich in Abhängigkeit von der Temperatur keine plötzliche oder diskontinuierliche Änderung dieser Eigenschaften auftritt, ändern sich ihre

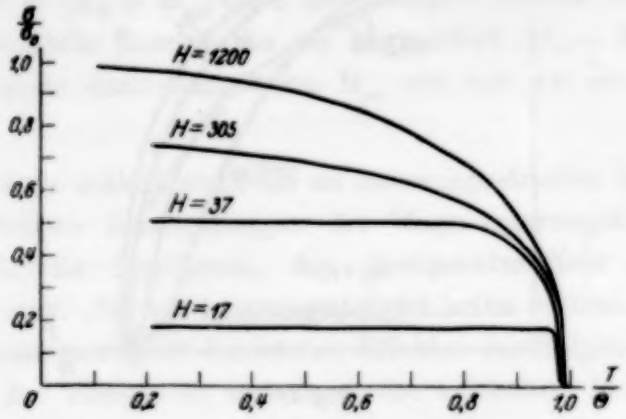


Fig. 2. Eisen.

Temperaturkoeffizienten, d. h. der Wert der Tangenten an diesen Kurven, der Temperaturkoeffizient der Magnetisierung, des elektrischen Widerstandes, der thermischen Ausdehnung oder die spezifische Wärme, recht stark, wie Fig. 4 als Beispiel zeigt. Diese Koeffizienten haben nämlich alle ein Maximum etwas unterhalb des kritischen Punktes (10 bis 30°) und sind im letzteren Punkt sehr klein. P. Weiss und andere sind überzeugt, daß die spezifische Wärme einer ferromagnetischen Substanz im kritischen Punkt eine diskontinuierliche Änderung erfährt, und neuerdings sind verschiedene Versuche zur Prüfung dieses Punktes unternommen worden; aber aus der obigen Diskussion und dem Ergebnis dieser Versuche geht zweifelsfrei hervor, daß eine richtige Diskontinuität de facto nicht vorhanden ist*.

Bei Fowler und Kapitza wird der maximale Wert, der sich aus den Versuchen ergeben hat, als Änderung der spezifischen Wärme am kritischen Punkt angenommen, während theoretisch der wahre oder

* K. Honda, Magnetic Properties of Matter, S. 91, 1928.

Minimalwert am kritischen Punkt geschätzt wird, so daß ein Vergleich zwischen den beiden nicht zulässig ist und darum die scheinbare Übereinstimmung zwischen theoretischem und experimentellem Wert in ihrem Falle in Wirklichkeit auf den Unterschied zwischen beiden hinweist.

Fowler und Kapitza erhielten theoretisch als Änderung der Atomwärme am kritischen Punkt einen Wert $^3/_2 R = 3$ cal unabhängig von der ferromagnetischen Substanz, während die experimentellen Maximalwerte* für Eisen, Kobalt und Nickel 4,6 bzw. 2,8 und 2,1 cal betragen.

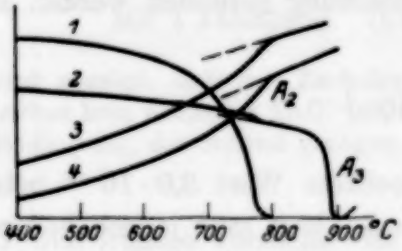


Fig. 3.
1. Magnetisierung. 2. Differentielle (thermische) Ausdehnung. 3. Elektrischer Widerstand. 4. Wärmeinhalt.

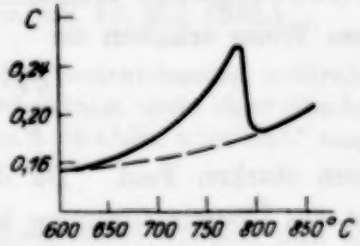


Fig. 4.
Spezifische Wärme des Eisens.

b) Als nächstes betrachten wir die Volumenänderung am kritischen Punkt. Fowler und Kapitza fanden theoretisch, daß der Näherungswert für die Volumenänderung in der Nähe des kritischen Punktes $^1/_{120}$ des Volumens beträgt und daß der beobachtete Wert $^1/_{100}$ bis $^1/_{200}$ ist; da aber der beobachtete Wert eine Kontraktion darstellt, muß das Wechselwirkungsintegral J_0 mit dem Volumen zunehmen; dies ist sehr fraglich, wenn auch nicht unmöglich. Aber auch, daß der beobachtete Wert $^1/_{100}$ bis $^1/_{200}$ ist, ist ein Fehler; denn sie entnehmen diesen Wert der Arbeit von Charpy und Grenet, und was in deren Arbeit gegeben ist, ist nicht die Volumenänderung, die die magnetische oder A_2-Änderung begleitet, sondern die sogenannte A_1-Umwandlung**, die für Stahl charakteristisch ist und dem Eisen fehlt. Die die A_2-Änderung begleitende Volumenänderung ist zu klein, um mit einem gewöhnlichen Dilatometer gefunden werden zu können. Die genaue Bestimmung dieser Änderung wurde zuerst von P. Chevenard*** durchgeführt; sie beträgt nur $5 \cdot 10^{-4}$, so daß der theoretische Wert ungefähr 18mal größer ist als der beobachtete. Man muß also schließen, daß ihre Theorie von den Versuchen nicht bestätigt wird, sowohl in der Größe als auch im Vorzeichen der Änderung.

---

* S. Umino, Sci. Rep. **16**, 593, 1009, 1927.
** K. Honda, Magnetic Properties of Matter, S. 99—104, 1928.
*** P. Chevenard, Rev. de Métallurgie **22**, 357, 1925.

c) Schließlich wollen wir auf die Magnetostriktion eingehen. Fowler und Kapitza sind der Ansicht, daß die Magnetostriktion eine Erscheinung ist, durch die das Volumen einer ferromagnetischen Substanz, die dem Einfluß des molekularen Feldes unterliegt, durch ein angelegtes äußeres Feld verändert wird. Sie benutzen daher den oben erwähnten Ausdruck für die Volumenänderung am kritischen Punkt und nehmen ein Drittel dieses Wertes als Längenänderung. Durch die Einwirkung eines Magnetfeldes wird diese Länge eine kleine Änderung erleiden, deren Betrag aus der Heisenbergschen Magnetisierungsgleichung gefunden werden kann. Auf diese Weise erhalten sie

$$\frac{\delta l}{l} = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$$

mit einem starken Feld. Da der beobachtete Wert $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ beträgt, erscheint die Übereinstimmung befriedigend. Man muß jedoch bedenken, daß sich bei der Volumenänderung am kritischen Punkt die Länge in allen Richtungen gleichmäßig ändert, wogegen bei der Magnetostriktion der Longitudinaleffekt der Längenänderung gerade entgegengesetzt dem Transversaleffekt ist und darum die Volumenänderung nur einen Differenzeffekt darstellt, der viel kleiner als die Längenänderung selbst sein muß, so daß die Berechnung von Fowler und Kapitza nicht richtig sein kann. Nehmen wir zum Beispiel die Änderung des Volumens an Stelle der der Länge, so wird nach Fowler und Kapitza die Volumenmagnetostriktion gleich

$$\frac{\delta v}{v} = 10{,}5 \cdot 10^{-5}.$$

Der beobachtete Wert ist ungefähr $5 \cdot 10^{-7}$ für Eisen*, also ungefähr 200 mal kleiner als der theoretische Wert. So ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch bei Fowler und Kapitza eine scheinbare.

Den bisher besprochenen Tatsachen zufolge werden die Theorien von Weiss und Heisenberg von den Versuchen nicht bestätigt; sie sind infolgedessen, als Theorien des Ferromagnetismus betrachtet, nicht befriedigend.

---

* K. Honda, Magnetic Properties of Matter, S. 63, 1928.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Über den Ursprung der weitreichenden α-Strahlen des ThC.

Von **Ernst Stahel**, z. Z. Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. Mai 1930.)

Es wird gezeigt, daß das Zerfallsprodukt der weitreichenden α-Strahlen des ThC sicher kein normales ThC″ ist, und es wird daraus, unter einer einschränkenden Bedingung, der Schluß gezogen, daß diese α-Strahlen vom ThC′ ausgesandt werden.

Durch frühere Versuche* ist bereits festgestellt worden, daß die weitreichenden α-Strahlen der ThC-Gruppe [ThC + C′ + C″] sicher nicht vom ThC″ ausgesandt werden. Es war damals aber nicht möglich zu entscheiden, ob sie vom ThC oder vom ThC′ herkommen. Durch eine neue Methode ist es inzwischen möglich geworden, die Frage weiter zu klären.

Diese Methode beruht auf der Tatsache, daß die Reichweiten der bei α-Strahlung entstehenden Rückstoßatome proportional der Reichweite der α-Strahlen sind. Nach Kolhörster** ist die Reichweite der Rückstoßatome der 4,78 cm-α-Strahlen des ThC (die normales ThC″ bilden) gleich 0,12 mm in Normalluft. Daraus berechnet sich die Rückstoßreichweite für 11,5 cm-α-Strahlen zu 0,29 mm und für 9,5-cm-α-Strahlen zu 0,24 mm. Es müssen sich also beim ThC die Rückstoßatome der normalen 4,78-cm-α-Strahlen von denen der übernormalen (9,5 und 11,5 cm) trennen lassen, wenn es gelingt, durch Einschalten von Filtern variabler Dicke zwischen Quelle und Auffänger die normalen Rückstoßatome gerade zu absorbieren, während die energiereicheren (übernormalen) durch die Filter wenigstens teilweise durchgehen. Dann muß auf dem Auffänger das reine Zerfallsprodukt der weitreichenden Strahlen aufgefangen werden, und es ist relativ leicht zu entscheiden, ob es mit der Halbwertszeit des ThC″ zerfällt, oder ob es inaktiv ist (ThD). Im ersten Falle würden die weitreichenden Strahlen vom ThC, im zweiten vom ThC′ ausgesandt.

Der Filter variabler Stärke war eine Luftschicht von 1 mm Dicke, deren Druck geändert werden konnte. Da es sich darum handelte, Aktivitäten

* E. Stahel, ZS. f. Phys. **60**, 595, 1930.
** W. Kolhörster, ebenda **2**, 257, 1926.

zu messen, die von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-6} der Präparatenstärke waren, so mußte sehr sorgfältig darauf geachtet werden, daß keinerlei Infektion vom Präparat auf die Auffängerplatte gelangte, Dies konnte nur durch Einschalten zweier sehr dünner Folien, von denen die erste unmittelbar über dem Präparat, die zweite direkt unter der Auffängerplatte war, erreicht werden. Zwischen beiden Folien befindet sich der Luftraum variablen Druckes. Die erste der Folien verhindert, daß ThB + C-Atome vom Präparat in den Druckraum hineingelangen, die zweite macht es unmöglich, daß ThC″-Atome durch Diffusion vom Druckraum auf den Auffänger gelangen.

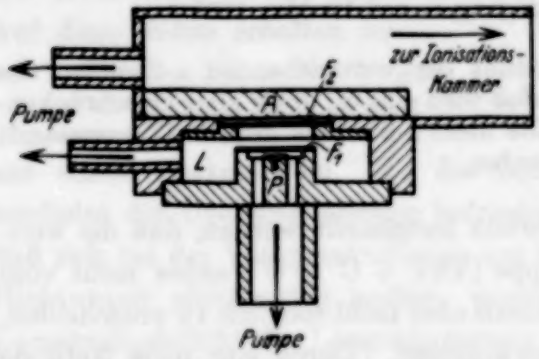


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Trennung von Rückstoßstrahlen verschiedener Energie. P = Präparat. F_1, F_2 = Folien. A = Auffängerplatte. L = Luftraum variablen Druckes.

Die nicht ganz maßstäbliche Fig. 1 zeigt in leicht verständlicher Weise den Aktivierungsraum.

Die drei Räume, Präparat-, Druck- und Auffängerraum, sind somit im Innern des Apparates gasdicht voneinander getrennt; sie kommunizieren aber, über größere Vorschaltvolumina, mit einem Luftreservoir des gewünschten Druckes, da die sehr dünnen Folien natürlich keine größeren Druckdifferenzen aushalten. Eine Verseuchung des Auffängers über diese großen Umwege ist nicht zu befürchten.

Die Folien durften ein Luftäquivalent von 0,05 mm nicht überschreiten, da ja die Rückstoßreichweite in Luft vom Normalzustand für das normale ThC″ nur etwa 0,12 mm beträgt. Celluloidfolien von entsprechender Dicke (etwa 0,04 μ!) konnten auf die bekannte Weise (Ausgießen einer sehr verdünnten Zapponlacklösung auf warmes Wasser) hergestellt werden. Es trat aber eine Schwierigkeit auf in dem Sinne, daß die Folien das intensive Bombardement der α- und Rückstoßstrahlen nur eine beschränkte Zeit aushielten; es mußte daher rasch gearbeitet werden.

Dies konnte auf folgende Weise erreicht werden: An den Auffängerraum ist ein etwa 2 m langes Rohr angekittet, das am anderen Ende ein für die β-Strahlen des ThC″ durchlässiges Aluminiumfenster hat. Mittels eines Magneten kann in etwa 5 sec das Auffängereisenblech vom Aktivierungsraum vor das Meßfenster gebracht werden, von wo aus es die darunter befindliche Ionisationskammer bestrahlt. Das ThB + C-Präparat im Aktivierungsraum hatte auf die Ionisationskammer in der Entfernung

von 2 m keine Wirkung mehr, wenn dessen γ-Strahlung durch einige Bleiplatten absorbiert wurde.

Die Messungen gehen nun in folgender Weise vor sich: Es wird die bei verschiedenen Drucken durch Rückstoß auf dem Auffänger gesammelte Menge ThC″ bestimmt. Da die Folien so dünn sind, daß beim Druck Null gerade noch etwas normale ThC″-Rückstoßatome aufgefangen werden, so konnte, vom Druck Null ausgehend, das Ende der „Reichweitenkurve" der normalen ThC″-Rückstoßstrahlen bestimmt werden. Es handelte sich nun darum, zu sehen, ob diese Reichweitenkurve in normaler Weise auf Null abnimmt, oder ob, nach Absorbierung der gewöhnlichen ThC″-Rückstöße, eine Restaktivität übrigbleibt, die den übernormalen Rückstoßprodukten zuzuschreiben wäre. Um quantitative Aussagen machen zu können, muß noch die Menge ThC″ bekannt sein, die auf die Auffängerplatte fällt, wenn sich gar keine Folien zwischen Präparat und Auffänger befinden. Zu diesem Zwecke wurden, ohne die relative Stellung von Präparat und Auffänger zu verändern, am Ende jeder Versuchsserie die Folien zerstört und das beim Druck Null aufgefangene ThC″ bestimmt. Auf diese Aktivität, die willkürlich gleich 100000 gesetzt wurde, werden die Messungen der betreffenden Serie jeweils bezogen.

Da auf 10^6 zerfallende ThC′-Atome (α-Strahlen von 8,6 cm) einerseits $10^6 \cdot 35/65 = 540000$ zerfallende ThC″-Atome kommen (Abweichungsverhältnis gleich 35 : 65), andererseits 200 Strahlen mit der Reichweite von 11,5 cm und 70 Strahlen mit einer solchen von 9,5 cm ausgesandt werden*, so wären, wenn auch bei den weitreichenden α-Strahlen ThC″ entstehen würde, die Aktivitäten des aufgefangenen ThC″ durch folgende Zahlen gegeben:

Aktivität des normalen ThC″	100000
Aktivität, entstanden aus den 11,5-cm-Rückstößen	37
„ „ „ „ 9,5- „	13

Die Meßergebnisse dreier Serien sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei die zweite und dritte Messung mit etwas stärkeren Folien und die letzte Messung auch mit einem stärkeren Präparat (daher mit der größten Meßgenauigkeit) ausgeführt wurden.

Die punktierten Linien entsprechen in jeder Serie dem Ende der Reichweite der normalen ThC″-Rückstoßatome.

Die vierte und fünfte Spalte vorstehender Tabelle enthalten die Werte der Auffängerintensität, die man, unter Berücksichtigung der in den Folien

* L. Meitner und K. Freitag, ZS. f. Phys. **37**, 481, 1926.

Tabelle 1.

Serie Nr.	Druck mm	Gemessene Th C''-Aktivität	Berechnete Th C''-Aktivität für	
			11,5-cm-Rückstöße	9,5-cm-Rückstöße
1	0,1	300	23	7,4
	6	125	22	6,8
	12	55	21	6,2
	16	22	20	5,9
	28	$< 1,5$	18	4,8
	38	$< 2,0$	15	3,8
2	1,0	13,8	22	6,4
	10	4,8	19	5,6
	20	$\lesssim 1,0$	17	4,6
	30	$< 1,0$	15	3,5
	40	$< 1,0$	12	2,4
3	1,0	9,0	22	6,1
	10	3,0	19	5,1
	20	$< 0,6$	17	4,2
	30	$< 0,5$	15	3,2
	40	$< 0,5$	12	2,2

und in der Luftschicht erfolgten Absorption, erwartet hätte, wenn die 11,5er- bzw. die 9,5er-Strahlen Th C'' geben würden*. Die dritte Spalte enthält die gemessenen Werte, aus denen man ersieht, daß für die kleinsten Drucke zunächst noch sehr leicht meßbare Mengen normales Th C'' (identifiziert durch seine Halbwertszeit von 3,1 Minuten) durch die Folien durchgeschleudert werden (Ende der Reichweitenkurve der 4,78er-Rückstöße). Mit zunehmendem Druck nimmt diese Aktivität rasch auf Null ab, und man sieht durch Vergleich mit den Spalten vier und fünf, daß im entscheidenden Druckgebiet von 20 bis 40 mm Hg die durch die Meßgenauigkeit bedingte untere Grenze der meßbaren Aktivitäten über eine Zehnerpotenz

* Diese Absorption kann auf folgende Weise berechnet werden: Es wird die Tatsache zugrunde gelegt, daß bei einem Raumwinkel von 2π die Zahl der von einer Folie vom Luftäquivalent d durchgelassenen Rückstoßstrahlen von der Reichweite R proportional zu $R - d$ ist. Daraus läßt sich aus der Anfangsaktivität (37 in unserem Falle für die 11,5er-Rückstöße) und der Intensität Null für eine Foliendicke, die gleich der Reichweite der Rückstoßstrahlen im Folienmaterial ist, die Absorption für beliebige Foliendicken durch lineare Interpolation berechnen. Der Umstand, daß der Raumwinkel in den Versuchen tatsächlich kleiner als 2π, nämlich etwa $^2/_3 \cdot 2\pi$, war, würde eine Korrektur bedingen, die die berechneten Intensitäten größer werden ließe. Da sie aber nicht sehr genau bestimmt werden kann (wegen der räumlichen Ausdehnung des Präparats), wurde sie gar nicht angebracht, was bedingt, daß in Wirklichkeit die Verhältnisse noch günstiger liegen, als sie sich aus der Tabelle ergeben.

(10- bis 30mal) kleiner ist als diejenigen Aktivitäten, die man hätte erwarten sollen, wenn durch die 11,5-cm-α-Strahlen ThC″ entstehen würde, und ein mehrfaches (zwei- bis achtmal) kleiner für den Fall der 9,5-cm-Strahlen. Bei Berücksichtigung der in der Anmerkung auf S. 152 erwähnten Korrektur für den Raumwinkel wären diese Zahlen schätzungsweise noch 1,6mal günstiger.

Es ist somit sehr wahrscheinlich gemacht, daß die weitreichenden α-Strahlen des ThC kein normales ThC″ liefern (sicher weniger als 5% bei den 11,5-cm- und weniger als 20% bei den 9,5-cm-Strahlen). Man kann daraus schließen, daß die weitreichenden Strahlen vom ThC′ ausgesandt werden.

Mit absoluter Sicherheit läßt sich dieser Schluß leider nicht ziehen, da eine, wenn auch nicht sehr wahrscheinliche Alternative offengelassen werden muß: es wäre nämlich denkbar, daß diese α-Strahlen doch vom ThC herkommen, daß aber durch sie ein dem ThC″ isotopes Element anderer Lebensdauer gebildet würde. Man hätte dann den theoretisch sehr interessanten Fall, daß durch Aussendung von α-Strahlen verschiedener Energie von ein und derselben Muttersubstanz zwei β-strahlende Tochterelemente mit verschiedenen Halbwertszeiten entstehen. Aber auch diese Möglichkeit, der ihres theoretischen Interesses wegen mit besonderer Sorgfalt nachgegangen wurde, konnte innerhalb gewisser Grenzen ausgeschlossen werden: Da bereits 5 sec nach Aufhören des Aktivierens mit den Messungen begonnen werden konnte, in keinem Falle aber eine rasch abklingende Aktivität gefunden wurde, da andererseits auch nach fünfstündigem Exponieren kein langsamer als normales ThC″ abfallender Körper nachgewiesen werden konnte, so kann sicher behauptet werden, daß das hypothetische ThC″-Isotope keine Halbwertszeit zwischen einigen Sekunden und etwa einem Tag haben kann. Wenn es aber eine Halbwertszeit größer als einen Tag hätte, oder wenn es völlig inaktiv wäre, so hätte es den Untersuchungen entgehen müssen. Diese ziemlich unwahrscheinliche Alternative außer acht lassend, können wir also behaupten, daß die weitreichenden α-Strahlen der ThC-Gruppe vom ThC′ ausgesandt werden.

Wir möchten Fräulein Prof. L. Meitner für ihr lebhaftes Interesse an dieser Arbeit unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Berechnung der Röntgen-*K*-Terme der leichtesten Elemente und der Edelgase aus optischen Ionisierungsspannungen.

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Mai 1930.)

Die Röntgen-*K*-Terme einiger Atome werden aus den bekannten „optischen" Ionisierungsspannungen der heliumähnlichen Reihe He, Li^{+}, Be^{++} ... durch Subtraktion der „äußeren Abschirmung" der Außenelektronen errechnet. Die äußere Abschirmung ihrerseits ergibt sich näherungsweise unter Zuhilfenahme modellmäßiger Vorstellungen teils aus weiteren optischen Ionisierungsspannungen, teils (Edelgase) unter alleiniger Benutzung der Sommerfeldschen „inneren" Abschirmungszahlen, die aus den relativistischen Dublettabständen abgeleitet sind. Die berechneten *K*-Terme stimmen mit den empirischen bei den leichtesten Elementen auf wenige Prozente, bei schwereren Edelgasen nach Berücksichtigung der „Relativitäts"-Korrektion sogar noch genauer überein.

Jeder Röntgenterm hat eine gewisse Verwandtschaft mit der „optischen" Ionisationsspannung desselben, jedoch durch vielfache Ionisation schon bis auf die betreffende Edelgasschale abgebauten Atoms. Unter „optischer" Ionisationsspannung verstehen wir dabei die Energie, die zur Loslösung des leichtest abtrennbaren „äußeren" Elektrons erforderlich ist, während dem Röntgenterm die Loslösung eines inneren Elektrons (tiefe Ionisation) entspricht.

Die Verwandtschaft besteht nun zwischen den Ionisationen zweier Gebilde, bei denen dasselbe Elektron entfernt wird, aber im einen Falle bei Anwesenheit noch weiterer, weiter außen gelegener Elektronen (Röntgenterm), im anderen Falle ohne diese äußeren Elektronen („optische" Ionisation eines hochionisierten Ions). Beispielsweise besteht diese Verwandtschaft zwischen dem *K*-Term des (neutralen) C-Atoms und der (optischen) Ionisierungsspannung des vierfach ionisierten C^{++++}. In beiden Fällen wird dasselbe $1s$-Elektron entfernt, aber beim C unter Anwesenheit von vier weiter außen liegenden Elektronen, beim C^{++++}, ohne diese. Ebenso besteht die Verwandtschaft z. B. zwischen „dem" *L*-Term (welchem *L*-Term, ist durch diese einfache modellmäßige Auffassung nicht ohne weiteres zu erkennen) des Na und der Ionisierungsspannung des Na^{+}, oder zwischen „dem" *M*-Term des Ca und der Ionisierungsspannung des Ca^{++}.

Wir beschränken uns hier auf die Verwandtschaft zwischen K-Term und Ionisierungsspannung des zugehörigen heliumähnlichen Ions, d. h. auf die Verwandtschaft der K-Terme der Reihe He, Li, Be, B, C ... mit den Ionisierungsspannungen der Reihe He, Li^+, Be^{++}, B^{+++}, C^{++++} ...

Die Ionisierungsspannungen J_0 der heliumähnlichen Ionen sind nun weitgehend bekannt; direkt experimentell zunächst die von He, Li^+ und neuerdings* auch Be^{++}. Vor kurzem habe ich gezeigt**, wie man daraus durch Extrapolation gewisser Gesetzmäßigkeiten die weiteren näherungsweise erhalten kann. Wesentlich genauer liefert uns diese Werte aber die wellenmechanische Berechnung von Hylleraas***, die zu der Formel führt:

$$J_0 = Rh\left(Z^2 - \frac{5}{4}Z + 0{,}31455 - 0{,}0147\,\frac{1}{Z}\right) \text{Volt}, \qquad (1)$$

wo Z die Ordnungszahl des Ions und Rh die Energie des H-Atoms im Grundzustand $= 13{,}53$ Volt ist.

Die K-Terme J_K der entsprechenden Atome unterscheiden sich offenbar von den durch (1) gegebenen J_0 nur durch die Einwirkung der weiter außen gelegenen Elektronen (L-, bei schweren Elementen eventuell M- usw. Elektronen). Man sieht leicht ein, daß die J_K kleiner sind als die zugehörigen J_0, da die äußeren Elektronen mithelfen, das K-Elektron aus dem Atom hinauszustoßen, und damit die zur Entfernung des K-Elektrons nötige Energie J_0 auf den Wert J_K verringern. Man nennt dies äußere Abschirmung, und wir können schreiben:

$$J_K = J_0 - J', \qquad (2)$$

wo J' den Einfluß der äußeren Abschirmung der L- usw. Elektronen darstellt.

Diese äußere Abschirmung J' läßt sich nun in einigen einfachen Fällen näherungsweise bestimmen, und zwar im wesentlichen wieder aus optischen Ionisierungsspannungen. Man hat damit die Möglichkeit, nach (2) und (1) die K-Terme der betreffenden Atome zu berechnen, was im folgenden für einige Atome geschehen soll.

1. **He**; $Z = 2$.

Hier ist, da gar kein L-Elektron vorhanden ist, $J' = 0$. D. h. der K-Term ist hier einfach identisch mit der Ionisierungsspannung 24,5 Volt.

---

* Nach einer unveröffentlichten Arbeit von B. Edlén, Naturwissensch. **17**, 982, 1929.

** W. Braunbek, ZS. f. Phys. **63**, 20, 1930.

*** E. Hylleraas, Naturwissensch. **17**, 982, 1929; ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929.

2. Li; $Z = 3$.

Li besitzt ein L-Elektron, dessen äußere Abschirmung J' zu bestimmen ist. Wir gehen dazu so vor, daß wir die Voraussetzung machen, daß 1.) die beiden K-Elektronen durch das Vorhandensein des L-Elektrons (bzw. später mehrere äußere Elektronen) nicht beeinflußt werden, und 2.) für die Wirkung auf das L-Elektron (bzw. die äußeren Elektronen) die beiden K-Elektronen mit dem Kern zu einer resultierenden Kernladung $Z' \cdot e$ (hier $Z' = 1$) zusammengefaßt werden dürfen.

Wir rechnen aber von hier aus nicht quantentheoretisch weiter — dazu wäre die Idealisation der beiden Voraussetzungen bekanntlich viel zu grob —, sondern benutzen jetzt den empirischen Wert $J_1 = 5{,}37$ Volt der Ionisierungsspannung des Li. Dies ist nach unseren Voraussetzungen die mittlere Energie eines in einem Coulombschen Felde umlaufenden Elektrons. Nach einem bekannten Satz erhalten wir die potentielle Energie gegen die Zentralladung Z' als das Doppelte der Gesamtenergie, also $-2J_1$, da die Gesamtenergie negativ ist. Nun betrachten wir den Vorgang bei der Anregung des K-Terms. Z' ändert sich dabei offenbar, da ein K-Elektron herausgenommen wird, von $(3-2)$ auf $(3-1)$, also von 1 auf 2. Damit muß sich die potentielle Energie des L-Elektrons aber auch im Verhältnis 2 : 1 vergrößern, d. h. von $(-2J_1)$ auf $(-4J_1)$.

Die gesamte Energie des atomaren Systems vermehrt sich also beim Vorgang der K-Anregung um J_0 — ebenso wie dies ohne L-Elektron der Fall wäre — und vermindert sich gleichzeitig um $2J_1$. Diese Verminderung stellt also gerade das dar, was wir als äußere Abschirmung J' bezeichnet haben, und wenn wir noch J_0 aus (1) berechnen, erhalten wir für den K-Term des Li:

$$J_K = J_0 - 2J_1 = 75{,}3 - 10{,}7 = \mathbf{64{,}6\ Volt.}$$

3. Be; $Z = 4$.

Für die weiteren Atome wenden wir wieder genau dieselbe Methode an. Nur finden wir vom Be ab die Schwierigkeit, daß wir mehrere L-Elektronen haben, die auch eine gegenseitige potentielle Energie besitzen, welche nicht bei der K-Anregung vergrößert wird. Wir können hier nun verschiedene Näherungen benutzen:

Erste Näherung. Wir vernachlässigen die gegenseitige Energie V_g der beiden L-Elektronen vollständig. Dann erhalten wir die Gesamtenergie der beiden L-Elektronen — empirisch — als Summe $(J_1 + J_2)$ der ersten und zweiten Ionisierungsspannung des Be. Die potentielle Energie V als das Doppelte:

$$V = -2(J_1 + J_2).$$

Da wir $V_g = 0$ setzen, bedeutet V gleichzeitig auch die potentielle Energie V_z gegen die Zentralladung Z'. Bei der K-Anregung ändert sich nun Z' von 2 auf 3, V_z also von $-2(J_1 + J_2)$ auf $-3(J_1 + J_2)$. Dies entspricht einer Verminderung der potentiellen Energie oder einer äußeren Abschirmung:

$$J' = (J_1 + J_2).$$

Mit $J_0 = 153{,}1$ [aus (1)], $J_1 = 9{,}4$ und $J_2 = 18{,}1$ Volt erhalten wir:

$$(J_K)_1 = J_0 - (J_1 + J_2) = \mathbf{125{,}6\ Volt.}$$

Der Index 1 soll anzeigen, daß es sich um eine erste Näherung handelt. Die Richtung der Abweichung können wir bestimmen. Da V_g in Wirklichkeit nicht Null, sondern positiv ist, sollte $V_z = V - V_g$ kleiner, J' größer, J_K kleiner sein. Diese erste, ganz grobe Näherung liefert also einen zu hohen Wert für den K-Term.

Zweite Näherung. Wir gehen vom Be^+ aus. Für das eine L-Elektron dieses Systems ist, analog zum Li, die potentielle Energie $-2J_2$. Wir denken nun das zweite L-Elektron mit derselben Bindungsenergie angelagert und erhalten damit für beide zusammen $V_z = -4J_2$. Wir vernachlässigen dabei ebenfalls die Wechselwirkung, aber in ganz anderer Weise wie bei der ersten Näherung. Diesmal würde nämlich durch die Abstoßung der beiden L-Elektronen die Bindung offenbar lockerer, so daß $4V_2$ einen zu hohen Wert für $(-V_z)$ darstellt, im Gegensatz zu Näherung 1, wo wir ein zu niederes $(-V_z)$ erhielten. Es wird jetzt:

$$J' = 2J_2,$$

$$(J_K)_2 = J_0 - 2J_2 = \mathbf{116{,}9\ Volt.}$$

Dieser Wert ist, wie oben gezeigt, als zu niedrig anzusehen, so daß wir jetzt J_K zwischen zwei Grenzen eingeschlossen haben.

Dritte Näherung. Eine weitere Näherung erhielten wir durch, wenn auch ganz grobe, modellmäßige Vorstellungen. Denken wir uns beim Be die zwei L-Elektronen in gleichem Kernabstand diametral gegenüber, so ist modellmäßig:

$$V_g = -\tfrac{1}{8} V_z\ ^*,$$

$$V = V_z + V_g = \tfrac{7}{8} V_z,$$

$$V_z = \tfrac{8}{7} V = -\tfrac{16}{7}(J_1 + J_2),$$

$$J' = \tfrac{8}{7}(J_1 + J_2),$$

$$(J_K)_3 = J_0 - \tfrac{8}{7}(J_1 + J_2) = \mathbf{121{,}6\ Volt.}$$

* Die Ausführung der elementar-geometrischen Rechnungen ist hier wie in den weiteren Beispielen nicht besonders angegeben.

Dieser Wert liegt zwischen $(J_K)_1$ und $(J_K)_2$. Wir können aber auch bei ihm angeben, nach welcher Richtung er falsch sein muß. In der hochsymmetrischen Anordnung, die modellmäßig gewählt wurde, ist der Bruch $\left(-\frac{V_g}{V_z}\right)$ der modellmäßig kleinstmögliche. Die gegenseitige Beeinflussung der beiden L-Elektronen kann also höchstens größer sein, als sie hier angesetzt wurde. (Daß sie in solchen Fällen tatsächlich größer sein kann, wissen wir z. B. vom Heliumatom her.) Ein größeres $\left(-\frac{V_g}{V_z}\right)$ würde aber auf ein größeres J' und damit kleineres J_K führen. Der Termwert $(J_K)_2$ ist also als obere Grenze zu betrachten, ebenso wie $(J_K)_1$. Er bildet aber offenbar eine bessere Näherung als jener.

4. **B**; $Z = 5$.

Für Systeme mit mehr als zwei L-Elektronen handelt es sich um geeignete Verallgemeinerung der Näherungen 1 bis 3. Die Näherung 1 verallgemeinert sich sinngemäß so, daß immer $V_g = 0$, also $V_z = -2\sum J$ gesetzt wird. In der zweiten Näherung denken wir uns alle Elektronen mit derselben Bindungsenergie gebunden wie das letzte, setzen also $V_z = -2nJ_n$. In der dritten Näherung endlich nehmen wir als Hilfsmodell zur Berechnung des Verhältnisses $\frac{V_g}{V_z}$ die höchstsymmetrische Anordnung, die die Außenelektronen unter Annahme ihrer vollen Gleichwertigkeit bilden können, also z. B. beim B ein gleichseitiges Dreieck, beim C ein Tetraeder usw. mit dem Kern (+ K-Schale) als Mittelpunkt.

Für B erhält man dann in der ersten Näherung:

$$V_z = -2(J_1 + J_2 + J_3),$$

wo $J_1 = 8{,}33$, $J_2 = 23{,}98$ und $J_3 = 37{,}75$ Volt die erste, zweite und dritte Ionisierungsspannung des B-Atoms sind. Bei der K-Anregung ändert sich Z' von 3 auf 4, also um ein Drittel. Es ist also:

$$J' = -\tfrac{1}{3}V_z = \tfrac{2}{3}(J_1 + J_2 + J_3),$$
$$(J_K)_1 = J_0 - \tfrac{2}{3}(J_1 + J_2 + J_3) = 258 - 47 = \mathbf{211\ Volt.}$$

In zweiter Näherung wird:

$$V_z = -6J_3,$$
$$J' = 2J_3,$$
$$(J_K)_2 = J_0 - 2J_3 = 258 - 75{,}5 = \mathbf{182{,}5\ Volt.}$$

In dritter Näherung führt die Annahme der Elektronenanordnung auf einem gleichseitigen Dreieck zu:

$$V_g = -\tfrac{1}{9}\sqrt{3}\,V_z,$$

$$V = V_z + V_g = (1 - \tfrac{1}{9}\cdot\sqrt{3})\,V_z,$$

$$V_z = \frac{1}{1-\frac{1}{9}\sqrt{3}}\,V = -\frac{2}{1-\frac{1}{9}\sqrt{3}}\,(J_1+J_2+J_3),$$

$$J' = \frac{2}{3-\frac{1}{3}\sqrt{3}}\,(J_1+J_2+J_3) = 59\text{ Volt}.$$

$$(J_K)_3 = J_0 - J' = 258 - 59 = \mathbf{199\text{ Volt}}.$$

5. **C**; $Z = 6$.

Das C-Atom läßt sich ganz analog behandeln. Die vier ersten Ionisierungsspannungen sind: $J_1 = 11{,}26$; $J_2 = 24{,}28$; $J_3 = 46{,}84$; $J_4 = 64{,}17$ Volt.

Die erste Näherung gibt:

$$V_z = -2\,(J_1+J_2+J_3+J_4).$$

Da sich bei der K-Anregung Z' von 4 auf 5, also um ein Viertel ändert, ist

$$J' = \tfrac{1}{2}\,(J_1+J_2+J_3+J_4),$$

$$(J_K)_1 = J_0 - \tfrac{1}{2}\,(J_1+J_2+J_3+J_4) = 390 - 78 = \mathbf{317\text{ Volt}}.$$

Die zweite Näherung liefert:

$$V_z = -8\,J_4,$$

$$J' = 2\,J_4,$$

$$(J_K)_2 = J_0 - 2\,J_4 = 390 - 128 = \mathbf{262\text{ Volt}}.$$

In dritter Näherung erhalten wir mit der Annahme der Tetraederanordnung der vier L-Elektronen:

$$V_g = -\frac{3\sqrt{6}}{32}\,V_z,$$

$$V = V_z + V_g = \left(1 - \frac{3\sqrt{6}}{32}\right)V_z,$$

$$V_z = \frac{1}{1-\frac{3\sqrt{6}}{32}}\,V = -\frac{2}{1-\frac{3\sqrt{6}}{32}}\,(J_1+J_2+J_3+J_4),$$

$$J' = -\frac{1}{2-\frac{3\sqrt{6}}{16}}\,(J_1+J_2+J_3+J_4) = 95\text{ Volt},$$

$$(J_K)_3 = J_0 - J' = 390 - 95 = \mathbf{295\text{ Volt}}.$$

Zu höheren Atomen läßt sich das angewandte Verfahren nicht ausdehnen, da die vollständige Reihe der Ionisierungsspannungen schon für N nicht mehr bekannt ist.

Es sollen nun zunächst die bisherigen Ergebnisse zusammengestellt, und mit den empirischen Werten verglichen werden. Direkt gemessen sind ja bei den in Frage kommenden Elementen (vom Be aufwärts) nur die K_α-Linien durch Thibaud und Soltan*, Dauvillier**, Södermann*** u. a. Man kann aber aus den K_α-Linien leicht die K-Terme erhalten, indem man die L-Terme, die hier nichts anderes sind als die Ionisierungsspannungen des Atoms, dazu addiert, wie dies Mukherjee**** gezeigt hat. In der folgenden Tabelle 1 sind nun die durch die drei Näherungen erhaltenen Werte mit den empirischen Werten, die Mukherjee aus den Messungen von Södermann gewonnen hat, zusammengestellt.

Tabelle 1.

Element	Erste Näherung	Zweite Näherung	Dritte Näherung	Empirisch
He	24,5	24,5	24,5	24,5 †
Li	64,6	64,6	64,6	—
Be	125,6	116,6	121,6	115
B	211	182,5	199	190
C	317	262	295	288

Die empirischen Werte für B und C liegen, wie zu erwarten, zwischen der zweiten und dritten Näherung. Der Wert für Be liegt allerdings, wenn auch sehr wenig, unterhalb der zweiten Näherung. Für Be und B gibt die zweite Näherung das bessere Resultat mit 2% bzw. 4% Abweichung, für C die dritte Näherung mit $2^1/_2$%.

Wenn man in Betracht zieht, daß zwischen den Meßergebnissen der einzelnen Forscher selbst noch Unterschiede von oft mehreren Prozenten auftreten, so muß die Übereinstimmung im Hinblick auf die recht groben Idealisationen bei der Rechnung als erstaunlich gut angesehen werden.

Fig. 1 zeigt noch die Wurzelwerte aus den K-Termen (Moseleydiagramm), für die drei Näherungen je durch einen Linienzug verbunden, während die empirischen Werte als Ringe eingetragen sind.

* J. Thibaud und A. Soltan, C. R. **185**, 642, 1927; Journ. de phys. et le Radium **8**, 484, 1927.

** A. Dauvillier, Journ. de phys. et le Radium **8**, 1, 1927.

*** M. Södermann, ZS. f. Phys. **52**, 795, 1929.

**** B. C. Mukherjee und B. B. Ray, ZS. f. Phys. **57**, 345, 1929.

† Hier ist die als K-Term zu betrachtende Ionisierungsspannung des He eingetragen.

Die gute Darstellbarkeit der K-Terme der leichtesten Elemente als Differenz des theoretisch gut bekannten J_0 und der näherungsweise berechenbaren äußeren Abschirmung J' ermutigte mich zu dem Versuch, auch für schwerere Atome eine ähnliche Berechnung anzustellen. Als

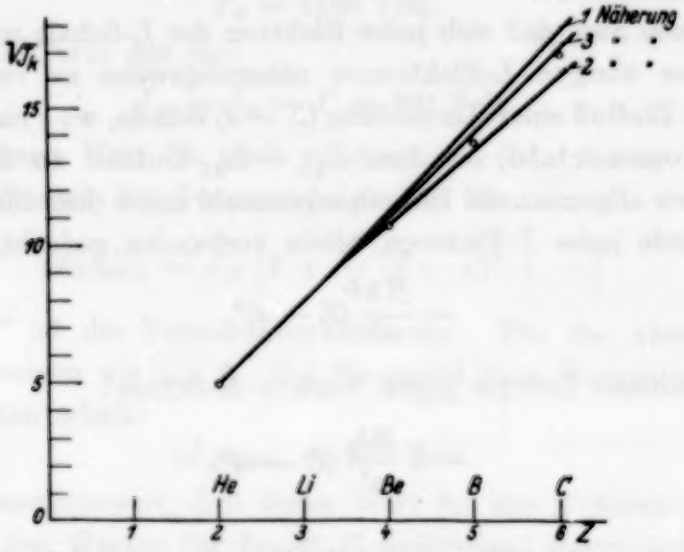


Fig. 1. Die K-Terme der leichtesten Elemente.

Fundamentalpunkte des periodischen Systems, die gleichzeitig die günstigsten Grundlagen für eine Berechnung bieten, wähle ich die Edelgase. Es folgt daher jetzt die Berechnung der K-Terme von Neon, Argon, Krypton, und Xenon.

6. Ne; $Z = 10$.

Für die Berechnung der äußeren Abschirmung J' der Edelgase können wir nicht die frühere Methode anwenden, da die Ionisierungsspannungen bis herab zur K-Schale empirisch natürlich nicht bekannt sind. Wir müssen also auf andere Weise die potentielle Energie V_z eines Außenelektrons in bezug auf den Atomrumpf erhalten. Wir machen wieder die Voraussetzung, daß jede geschlossene Edelgasschale auf die in ihrem Innern liegenden Elektronen gar nicht störend wirkt, und von diesen so beeinflußt wird, als ob sie zu einer Zentralladung $Z'e$ mit dem Kern zusammengefaßt wären. Was uns vor allem fehlt, ist die gegenseitige Energie V_g der Elektronen derselben Edelgasschale. Ihre Kenntnis können wir aber ersetzen durch die Kenntnis der „inneren Abschirmungszahl" s, die Sommerfeld* aus den relativistischen Dublettabständen für jede Schale berechnet hat.

* Siehe z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl., 1924, S. 442ff.

Wir berechnen zunächst die potentielle Energie V_z der vollständigen L-Schale gegenüber dem System (Kern + K-Schale). Wir führen die Berechnung gleich etwas allgemeiner auch für die neonähnlichen Ionen durch, die wir nachher brauchen werden, setzen also noch allgemein Z statt des speziellen 10.

Wir wissen nun, daß sich jedes Elektron der L-Schale infolge der Anwesenheit der übrigen L-Elektronen näherungsweise so verhält, als ob es unter dem Einfluß einer Kernladung $(Z - s)$ stünde, wo s für die L-Schale sich nach Sommerfeld aus dem $L_{21} - L_{22}$-Dublett zu 3,5 berechnet. Bezeichnen wir allgemein die Hauptquantenzahl mit n (hier für die L-Schale $= 2$), so würde jedes L-Elektron, allein vorhanden gedacht, die Energie

$$-\frac{Rh}{n^2}(Z-s)^2,$$

also die potentielle Energie gegen Kern + K-Schale:

$$-2\frac{Rh}{n^2}(Z-s)^2$$

haben.

Dies ist nun auch die potentielle Energie eines L-Elektrons, gegen Kern + K-Schale, wenn es nicht für sich allein, sondern in der L-Schale drin ist; denn die Anwesenheit der anderen sieben L-Elektronen drückt sich eben schon in dem Wert s aus (speziell darin, daß $s > 2$ ist). Wir haben also näherungsweise als V_z unserer L-Schale:

$$V_z = -2m\frac{Rh}{n^2}(Z-s)^2,$$

wo $m = 8$ die Anzahl der Elektronen der L-Schale bedeutet. Für die Größe der potentiellen Energie V_z gegen Kern + K-Schale ist aber nicht etwa die Zentralladung $(Z - s)$ verantwortlich — in der ja auch die Wirkung der übrigen sieben L-Elektronen steckt —, sondern nur die von Kern + K-Schale, $(Z - 2)$, die wir früher Z' nannten.

Bei der K-Anregung ändert sich nun dieses Z' von $(Z - 2)$ auf $(Z - 1)$, also um $1/(Z - 2)$ seines normalen Wertes. Dies bedeutet eine äußere Abschirmung der L-Schale von

$$J' = -\frac{V_z}{Z-2} = \frac{2mRh}{(Z-2)n^2}(Z-s)^2. \tag{3}$$

Mit $m = 8$, $n = 2$ und $s = 3{,}5$ wird

$$J' = \frac{2\cdot 8\,Rh}{(Z-2)\,4}(Z-3{,}5)^2 = \frac{4\,Rh}{Z-2}(Z-3{,}5)^2 \tag{3'}$$

und speziell für Neon ($Z = 10$)

$$J' = \frac{4Rh}{8} \cdot 6{,}5^2 = 287 \text{ Volt}.$$

Andererseits ist nach (1) mit $Z = 10$:

$$J_0 = 1188 \text{ Volt}.$$

Also der K-Term des Ne:

$$J_K = J_0 - J' = 901 \text{ Volt}.$$

Der erhaltene Wert ist noch relativistisch (oder besser magnetisch) zu korrigieren* nach der Sommerfeldschen Formel:

$$(J_K)_{\text{korr}} = J_K \left\{1 + \frac{\alpha^2}{4}(Z - s')^2 + \cdots\right\} \tag{4}$$

$\alpha^2 = 5{,}3 \cdot 10^{-5}$ ist die Feinstrukturkonstante. Für die Abschirmung s' der K-Schale setzen wir hier 2. Bei Ne macht diese Korrektion erst sehr wenig aus. Man erhält:

$$(J_K)_{\text{korr}} = \mathbf{902 \text{ Volt}}.$$

Es ist bemerkenswert, daß dieser Wert für das K-Niveau des Ne im Gegensatz zu den Werten für Be, B, C weitgehend theoretisch gewonnen wurde. Die einzige empirische Größe, die eingeht, ist die Abschirmungszahl $s = 3{,}5$, die auf den Abstand des $L_{21} - L_{22}$-Dubletts zurückgeht. Ebenso werden für die weiteren Atome an empirischen Größen ausschließlich die s-Werte der höheren Schalen benutzt.

7. A; $Z = 18$.

Bei Argon haben wir nach demselben Prinzip die äußere Abschirmung der L-Schale und der M-Schale zu berechnen und beide von J_0 abzuziehen.

Das J' der L-Schale steht schon in Gleichung (3'); wir brauchen nur hier für Z den Wert 18 zu setzen. Dies liefert für die Abschirmung der L-Schale:

$$J'_L = \frac{4Rh}{16}(18 - 3{,}5)^2 = 710 \text{ Volt}.$$

Für die M-Schale brauchen wir nur die Gleichung (3) entsprechend zu modifizieren. m ist auch hier $= 8$, dagegen $n = 3$ und statt $Z - 2$ muß stehen $Z - 10$, denn die „Zentralladung" Z' umfaßt ja jetzt Kern + K-Schale + L-Schale. Ferner muß für s der Wert für die M-Schale eingesetzt werden. Hier tritt aber nun die Schwierigkeit auf, daß für die M-Schale zwei Abschirmungswerte, $s = 8{,}5$ und $s = 13{,}0$ existieren, deren

* Bei den leichtesten Elementen Be—C wurde diese Korrektion als belanglos weggelassen.

Vorhandensein modellmäßig nicht deutbar ist. Wir rechnen mit beiden und stellen nachher beide Resultate dem empirischen Wert gegenüber.

Es wird also für die M-Schale

$$J'_M = \frac{2 \cdot 8 \cdot Rh}{(Z-10)\,9}\left(Z - \begin{matrix}8{,}5\\13{,}0\end{matrix}\right)^2, \tag{5}$$

oder speziell für Argon mit $Z = 18$:

$$J'_M = \frac{2 \cdot 8\,Rh}{8 \cdot 9}\left(18 - \begin{matrix}8{,}5\\13{,}0\end{matrix}\right)^2 = \begin{cases}272 \text{ Volt}\\ 75 \text{ Volt.}\end{cases}$$

Da nach (1) $J_0 = 4085$ Volt ist, wird

$$J_K = 4085 - 710 - \begin{cases}272\\75\end{cases} = \begin{cases}3103 \text{ Volt}\\3300 \text{ Volt.}\end{cases}$$

Nach (4) korrigiert:

$$(J_K)_{\text{korr}} = \begin{cases}3114 \text{ Volt}\\3311 \text{ Volt.}\end{cases}$$

8. **Kr**; $Z = 36$.

Für J_0 errechnet sich aus (1)

$$J_0 = 16930 \text{ Volt.}$$

Für die L-Schale wird nach (3)

$$J'_L = \frac{4\,Rh}{34}(36 - 3{,}5)^2 = 1680 \text{ Volt.}$$

Für die M-Schale nach (5)

$$J'_M = \frac{16\,Rh}{26 \cdot 9}\left(36 - \begin{matrix}8{,}5\\13{,}0\end{matrix}\right)^2 = \begin{cases}700 \text{ Volt}\\490 \text{ Volt.}\end{cases}$$

Für die N-Schale endlich haben wir in (3) statt $(Z-2)$ den Wert $(Z-2-8-8) = (Z-18)$ zu setzen, ferner $m = 18$, $n = 4$, und haben für s die Wahl zwischen drei Werten, nämlich 17,0; 24,4 und 34. Damit wird

$$J'_N = \frac{2 \cdot 18\,Rh}{(Z-18)\cdot 16}\left(Z - \begin{matrix}17{,}0\\24{,}4\\34\end{matrix}\right)^2 \tag{6}$$

speziell mit $Z = 36$:

$$J'_N = \frac{Rh}{8}\left(36 - \begin{matrix}17{,}0\\24{,}4\\34\end{matrix}\right)^2 = \begin{cases}610 \text{ Volt}\\227 \text{ Volt}\\7 \text{ Volt.}\end{cases}$$

Durch Kombination der 2 J'_M-Werte mit den 3 J'_N-Werten lassen sich hier sechs Werte für den K-Term ableiten. Es sollen jedoch nur die Extremwerte errechnet werden, die man einmal unter konsequenter Verwendung

der größten J' (kleinsten s) und dann unter Verwendung der kleinsten J' (größten s) erhält. Diese beiden Werte werden (auf ganze 10 Volt abgerundet)

$$J_K = \begin{cases} 13940 \text{ Volt} \\ 14750 \text{ Volt} \end{cases}$$

und

$$(J_K)_{\text{korr}} = \begin{cases} 14150 \text{ Volt} \\ 14980 \text{ Volt.} \end{cases}$$

9. X; $Z = 54$.

Es wird

$$J_0 = 38550 \text{ Volt.}$$

Aus (3') $$J'_L = \frac{Rh}{13}(54 - 3{,}5)^2 = 2650 \text{ Volt.}$$

Aus (5) $$J'_M = \frac{4Rh}{99}\left(54 - \begin{matrix} 8{,}5 \\ 13{,}0 \end{matrix}\right)^2 = \begin{cases} 1130 \text{ Volt} \\ 920 \text{ Volt.} \end{cases}$$

Aus (6) $$J'_N = \frac{Rh}{16}\left(54 - \begin{matrix} 17{,}0 \\ 24{,}4 \\ 34{,}0 \end{matrix}\right)^2 = \begin{cases} 1160 \text{ Volt} \\ 740 \text{ Volt} \\ 340 \text{ Volt.} \end{cases}$$

Für die O-Schale des X gilt die Formel [analog (3)]:

$$J'_0 = \frac{2 \cdot 18 \cdot Rh}{(54 - 2 - 8 - 8 - 18) \cdot 5^2}(54 - s)^2 = \frac{2Rh}{25}(54 - s)^2.$$

Ein s-Wert ist hier empirisch nicht bekannt. Da aber der Einfluß der O-Schale nicht mehr sehr bedeutend ist, kommt man mit einer Schätzung aus. Da das $s_{\min}$ sich von der L- auf die M-Schale stark verdoppelt, von M auf N genau verdoppelt, nehmen wir auf O eine weitere Verdopplung an und rechnen mit $s_{\min} = 34$. Das $s_{\max}$ wird in Analogie zum $s_{\max}$ der N-Schale so groß sein, daß wie beim Kr die N-Schale, so hier die O-Schale mit $s_{\max}$ ein vernachlässigbares J' liefert. Wir erhalten also:

$$(J'_0)_{\max} = \frac{2Rh}{25}(54 - 34)^2 = 430 \text{ Volt,}$$

$$(J'_0)_{\min} = 0.$$

Dies liefert als Extremwert des K-Niveaus (analog gerechnet wie beim Kr):

$$J_K = \begin{cases} 33180 \text{ Volt} \\ 34640 \text{ Volt} \end{cases}$$

und

$$(J_K)_{\text{korr}} = \begin{cases} 34360 \text{ Volt} \\ 35880 \text{ Volt.} \end{cases}$$

Es folgt nun der Vergleich der berechneten K-Niveaus mit den experimentellen Werten. Die empirischen K-Terme sind aus der Zusammenstellung von Lindh* entnommen und — da von den Edelgasen selbst keine Messungen vorliegen — nach dem Moseleyschen Gesetz je zwischen dem vorhergehenden Halogen und darauffolgenden Alkali interpoliert**. Den Vergleich liefert folgende Tabelle:

Tabelle 2.

Element	J_K berechnet mit s_{max}	J_K berechnet mit s_{min}	J_K empirisch	Abweichung $(J_K)_{emp} - (J_K)_{min}$	Abweichung $(J_K)_{emp} - (J_K)_{max}$
10 Ne . .	902	902	870	— 3,5 %	— 3,5 %
18 A . .	3 311	3 114	3 192	+ 2,4	— 3,6
36 Kr . .	14 980	14 150	14 270	+ 0,8	— 4,7
52 X . .	35 880	34 360	34 480	+ 0,3	— 3,9

Aus Tabelle 2 ist zu sehen, daß die mit den kleinsten s-Werten berechneten K-Terme den empirischen mit steigender Ordnungszahl immer näherkommen, bis auf drei Promille Unterschied bei X, während die mit den maximalen s-Werten berechneten eine fast konstante relative Abweichung von etwa 4% zeigen. Im übrigen liegen — mit Ausnahme von Ne, wo nur ein s-Wert benutzt wurde — die empirischen K-Niveaus durchweg zwischen den mit s_{min} und s_{max} berechneten. Es ist klar, daß es mit irgendwelchen Kombinationen der s-Werte vielleicht K-Terme zu berechnen gelänge, die den empirischen noch näher liegen; doch messe ich dem in Anbetracht der vielen in der Rechnung liegenden Vernachlässigungen keinerlei Bedeutung zu. Da die Multiplizität der s-Werte modellmäßig nicht deutbar ist, können auch keine Vermutungen darüber ausgesprochen werden, warum die mit den kleinsten s-Werten berechneten K-Terme den empirischen Werten so viel näher kommen als die mit den größten berechneten.

Endlich möchte ich noch darauf hinweisen, daß die hier benutzte Methode sich prinzipiell auch auf die Berechnung der L-, M- usw. Terme anwenden ließe. Doch gibt es da zwei große Schwierigkeiten: Erstens die Multiplizität der höheren Terme und dann die mangelnde Kenntnis der optischen Ionisierungsspannungen der Reihe Ne, Na^+, Mg^{++} . . ., die

* A. E. Lindh, Röntgenspektroskopie; im Handb. d. Experimentalphysik von Wien-Harms **24**, 2, S. 228ff.

** Der Wert für Ne zwischen F und Na aus der Tabelle von Mukherjee, l. c.

zur Berechnung des L-Terms nötig wären, sowie der entsprechenden Reihen für die höheren Terme. Außerdem würde die Idealisation, daß die für das betrachtete Elektron jeweils inneren Schalen mit dem Kern zusammen eine Zentralladung Z' bilden, bei den höheren Schalen relativ viel mehr stören als bei der dem Kern eng anliegenden K-Schale. Aus all diesen Gründen wurde von dem Versuch einer Berechnung höherer Terme abgesehen.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, 20. Mai 1930.

Intensitäten in den Spektren zweiatomiger Moleküle bei Entkopplung des Elektronenbahnimpulses.

Von **R. de L. Kronig** und **Y. Fujioka** in Groningen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Mai 1930.)

Es werden die Intensitätsverhältnisse in den Spektren zweiatomiger Moleküle theoretisch für den Fall untersucht, daß infolge der schnellen Rotation der Kerne der Bahndrehimpuls der Elektronen nicht mehr in bezug auf die Kernverbindungslinie quantisiert ist. Die Rechnungen sind den Verhältnissen angepaßt, wie sie bei den in der nachfolgenden Arbeit erörterten Banden von He_2 vorliegen. Dort wird auch der Vergleich mit der Erfahrung durchgeführt.

Einleitung. Wie aus den Bandenspektren leichter zweiatomiger Moleküle (H_2, He_2) bekannt ist, kann es unter Umständen vorkommen, daß der gewöhnlich in bezug auf die Kernverbindungslinie quantisierte Bahndrehimpuls der Elektronen durch die schnelle Rotation der Kerne entkoppelt wird. Während im allgemeinen die zu einem bestimmten Schwingungsniveau eines gegebenen Elektronenzustandes gehörigen Rotationsniveaus Energien haben, die durch eine Formel vom Typus

$$W^0 = A + B(K+\tfrac{1}{2})^2 - \beta(K+\tfrac{1}{2})^4 \qquad (1)$$

angenähert dargestellt werden, hat die genannte Entkopplung Abweichungen von dieser Formel zur Folge. Die Natur dieser Abweichungen ist vor allem von Dieke* theoretisch untersucht worden. Gleichzeitig mit der Änderung der Energiewerte tritt auch eine Änderung der Intensitäten gegenüber den im normalen Falle durch bekannte Formeln gegebenen auf. Es ist der Zweck vorliegender Arbeit, die Intensitätsverhältnisse in ihrer Abhängigkeit vom Grade der Entkopplung quantitativ zu verfolgen.

In § 1 wird gezeigt, wie die für die Entkopplung maßgebenden Konstanten zweckmäßig berechnet werden können, wenn man für ein gegebenes zweiatomiges Molekül die Energiewerte der Rotationsniveaus und ihre Abweichungen von der Gleichung (1) experimentell festgestellt hat. In § 2 wird dann näher auseinandergesetzt, wie man mit Hilfe der so erhaltenen Resultate auch den Einfluß der Entkopplung auf die Intensitäten bestimmen kann.

§ 1. Die Energiewerte bei Entkopplung des Elektronenbahnimpulses. Bei Molekülen, bei denen die soeben erwähnte Ent-

* G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **57**, 305, 1929.

kopplung des Elektronenbahnimpulses auftritt, ist der viel schwächer gebundene Elektronenspin schon längst entkoppelt, so daß er im folgenden gänzlich vernachlässigt werden darf [Hunds Fall (b)]. Ein Elektronenzustand des Moleküls sei gekennzeichnet durch die Quantenzahlen q und $|\Lambda|$, wobei $|\Lambda|$ den Betrag des Elektronenbahnimpulses um die Kernverbindungslinie mißt und gleich 0, 1, 2, ... für Σ-, Π-, Δ-, ...-Zustände ist, während q diejenigen Quantenzahlen bedeutet, die man außer $|\Lambda|$ zur Festlegung des Elektronenzustandes nötig hat. In den Fällen, wo die betrachtete Entkopplung auftritt, wird man berechtigt sein, Λ aufzufassen als die Projektion des Gesamtbahnimpulses L der Elektronen auf die Kernverbindungslinie. Die verschiedenen Elektronenzustände, die den verschiedenen möglichen Orientierungen von L entsprechen, liegen dann nahe zusammen. Zu jedem Elektronenzustand gehören eine Reihe von Schwingungsrotationsniveaus, die man durch die Schwingungsquantenzahl v und die Rotationsquantenzahl K kennzeichnet.

Wir wollen nun von vornherein unsere Aufmerksamkeit auf einen bestimmten Fall richten, der alle für die Entkopplung charakteristischen Eigenschaften aufweist, und der in der nachfolgenden Arbeit an Hand der dort angeführten Messungen im Spektrum des He_2 geprüft werden kann. Die Methode der Rechnung wird hierdurch hinreichend deutlich gemacht, so daß sie sich leicht auf andere Fälle übertragen läßt.

Wir untersuchen Übergänge des Moleküls zwischen einer Gruppe q von drei höheren Elektronenzuständen und einem tieferen Elektronenzustand q'. Die höheren Elektronenzustände sollen den verschiedenen möglichen Orientierungen des Gesamtbahnimpulses der Elektronen vom Werte $L = 2$ in bezug auf die Kernverbindungslinie entsprechen. Sie werden unterschieden durch die Projektion $|\Lambda|$, welche die Werte 0, 1, 2 annehmen kann, so daß man es mit einem Σ-, einem Π- und einem Δ-Zustand zu tun hat. Der untere Elektronenzustand entspreche den Werten $L = 1$, $|\Lambda| = 1$, sei also ein Π-Zustand. Es werde ferner vorausgesetzt, daß nur für die oberen Zustände die Entkopplung von L merkbar ist. In Fig. 1 sind die zu diesen Elektronenzuständen gehörenden Rotationsniveaus K für das Schwingungsniveau $v = 0$, das bei der praktischen Anwendung allein in Frage kommt, als Kreise und Kreuze auf horizontalen Geraden eingetragen. Für die Zustände mit $|\Lambda| \neq 0$ gehören zu jedem Werte K zwei Teilniveaus infolge der als Λ-Doubling bezeichneten Erscheinung, die davon herrührt, daß die Rotation der Elektronen sowohl rechts als links um die Kernverbindungslinie stattfinden kann. Bei Helium kommt jedoch die Hälfte der Zustände in der Natur nicht vor, und zwar sind, wie die Erfahrung zeigt, bei den

später im Spektrum des He_2 zu untersuchenden Verhältnissen die mit Kreuzen bezeichneten Zustände auszuschließen.

Die Energiewerte der übrigbleibenden Niveaus würden durch Formeln vom Typus der Gleichung (1) gegeben sein, wenn man gewisse, im allgemeinen kleine Glieder in der Wellengleichung des zweiatomigen Moleküls vernachlässigt, wie vor allem von van Vleck* und von dem einen von uns** näher auseinandergesetzt worden ist. Die Entkopplung des Elektronenbahnimpulses und die damit verbundene Verschiebung der Energiewerte rührt

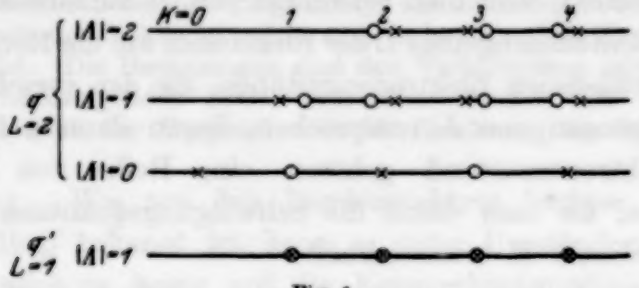


Fig. 1.

nun davon her, daß bei schneller Rotation des Moleküls die vernachlässigten Terme eine wesentliche Rolle zu spielen beginnen.

Um ihren Einfluß zu berücksichtigen, bedient man sich zweckmäßigerweise der Störungstheorie, die hier ziemlich einfach und in aller Strenge durchzuführen ist, weil es sich zeigt, daß ein gegebenes Energieniveau nur durch einige wenige andere in seiner Lage wesentlich beeinflußt wird. Man findet nämlich, daß nur für die zum selben Werte K gehörigen Rotationsniveaus in der Gruppe q der oberen Zustände die Matrixelemente der Störungsfunktion von Null verschieden sind; d. h. für gerades K stören die Rotationsniveaus einander in Paaren, für ungerades K in Gruppen von je dreien.

Die Matrixelemente der Störungsfunktion sind theoretisch bekannt. Wie aus den Unterschungen von van Vleck und des einen von uns (l. c.) folgt, haben sie für die Rotationsniveaus K der Zustände $|\Lambda| = 0$, $|\Lambda| = 1$ die Form

$$w_{01}(K) = 2\sqrt{3}\, B_{01} \sqrt{K(K+1)},$$

für die Rotationsniveaus K der Zustände $|\Lambda| = 1$ und für $|\Lambda| = 2$ dagegen die Form

$$w_{12}(K) = 2 B_{12} \sqrt{(K-1)(K+2)}.$$

* J. H. van Vleck, Phys. Rev. **33**, 467, 1929.

** R. de L. Kronig, Band Spectra and Molecular Structure. Cambridge, University Press, 1930.

Hierin sind B_{01} und B_{12} gegeben durch

$$B_{01} = \int P^*_{|\Lambda|=0}(\varrho)\,\frac{h^2}{8\pi^2\mu\varrho^2}\,P_{|\Lambda|=1}(\varrho)\,\varrho^2\,d\varrho,$$

$$B_{12} = \int P^*_{|\Lambda|=1}(\varrho)\,\frac{h^2}{8\pi^2\mu\varrho^2}\,P_{|\Lambda|=2}(\varrho)\,\varrho^2\,d\varrho,$$

wo μ die reduzierte Kernmasse, ϱ den Kernabstand und $P(\varrho)$ die Eigenfunktion der Kernschwingung bedeutet, stellen also eine Art Mittelwerte der Größe $h^2/8\pi^2\mu\varrho^2$ dar. Da $P(\varrho)$ von $|\Lambda|$ nicht wesentlich abhängt, werden diese nicht sehr verschieden sein von

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2\mu\varrho_0^2},$$

wo ϱ_0 den Gleichgewichtsabstand der Kerne bedeutet. Wir können dann schreiben:

$$B_{01} = \alpha_{01}B, \quad B_{12} = \alpha_{12}B$$

mit den Konstanten α_{01} und α_{12}, die nahezu den Wert 1 haben. Wir bekommen so:

$$\left.\begin{aligned} w_{01}(K) &= 2\sqrt{3}\,\alpha_{01}B\sqrt{K(K+1)}, \\ w_{12}(K) &= 2\alpha_{12}B\sqrt{(K-1)(K+2)}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Wir wollen uns nun die experimentell gefundenen Energiewerte durch Störung entstanden denken aus Energiewerten, die Formeln vom Typus der Gleichung (1) genügen, wobei die Störungsfunktion eben diejenige mit den Matrixelementen (2) ist. Dabei sei vorausgesetzt, daß die Konstanten B und β, die in die Formeln für die ungestörten Energieniveaus eingehen, für die drei Elektronenzustände $|\Lambda| = 0, 1, 2$ dieselben sind, was sich später als durch die Erfahrung gerechtfertigt erweist, und daß nur die Konstante A für sie verschiedene Werte A_0, A_1, A_2 hat. Physikalisch bedeutet dies, daß das Trägheitsmoment des Moleküls und seine Deformierbarkeit durch die Zentrifugalkräfte von der Orientierung von L in bezug auf die Kernverbindungslinie nicht wesentlich abhängt. Da in den Anwendungen L den Bahndrehimpuls eines einzelnen lose gebundenen Leuchtelektrons darstellt, ist das auch begreiflich. Es tritt dann die Frage auf: Können die Konstanten A_0, A_1, A_2, B, β in Gleichung (1) so gewählt werden, daß durch die Störung mit den Matrixelementen (2) und mit geeigneten Werten der Konstanten α_{01}, α_{12}, die von Eins nicht sehr verschieden sein sollten, aus den ungestörten Energiewerten gestörte folgen, die mit hinreichender Annäherung gleich den experimentellen Energie-

werten sind? Es zeigt sich bei den in der nachfolgenden Arbeit beschriebenen Anwendungen, daß dies in der Tat mit einem Fehler von einigen Prozenten möglich ist, und da Intensitätsmessungen doch mit einem Fehler von dieser Größenordnung behaftet sind, ist die Genauigkeit des Verfahrens ausreichend.

Die gestörten Energiewerte W_0, W_1, W_2 sind die Wurzeln der Determinantengleichung

$$\begin{vmatrix} W - W_1^0 & -w_{12} \\ -w_{12} & W - W_2^0 \end{vmatrix} = 0$$

oder

$$\begin{vmatrix} W - W_0^0 & -w_{01} & 0 \\ -w_{01} & W - W_1^0 & -w_{12} \\ 0 & -w_{12} & W - W_2^0 \end{vmatrix} = 0,$$

je nachdem zwei oder drei Niveaus einander stören, d. h. je nachdem K gerade oder ungerade ist. W_2^0, W_1^0, W_0^0 bedeuten dabei die Energien der ungestörten Niveaus für $|\Lambda| = 0, 1, 2$, wie sie aus Gleichung (1) folgen.

§ 2. Die Intensitäten bei Entkopplung des Elektronenbahnimpulses. Mit Hilfe des theoretischen Moleküls, dessen soeben erhaltene gestörte Energiewerte mit den wirklichen Energiewerten angenähert übereinstimmen, rechnen wir nun weiter. Die Störung hat zur Folge, daß nicht nur die Energiewerte, sondern auch die Eigenfunktionen der stationären Zustände modifiziert werden. Für gerade Werte von K, wo sich die Energieniveaus in Paaren stören, drücken sich die gestörten Eigenfunktionen ψ folgendermaßen durch die ungestörten ψ^0 aus:

$$\psi_1 = S_{11}\psi_1^0 + S_{12}\psi_2^0,$$
$$\psi_2 = S_{21}\psi_1^0 + S_{22}\psi_2^0,$$

wobei die Größen S zu bestimmen sind aus

$$(W_1 - W_1^0)\, S_{11} - w_{12} S_{12} = 0,$$
$$S_{11}^2 + S_{12}^2 = 1,$$
$$(W_2 - W_1^0)\, S_{21} - w_{12} S_{22} = 0,$$
$$S_{21}^2 + S_{22}^2 = 1.$$

Entsprechend hat man für ungerades K, wo drei Niveaus einander stören,

$$\psi_0 = S_{00}\psi_0^0 + S_{01}\psi_1^0 + S_{02}\psi_2^0,$$
$$\psi_1 = S_{10}\psi_0^0 + S_{11}\psi_1^0 + S_{12}\psi_2^0,$$
$$\psi_2 = S_{20}\psi_0^0 + S_{21}\psi_1^0 + S_{22}\psi_2^0$$

und

$$\begin{aligned}
(W_0 - W_0^0)\, S_{00} - w_{01} S_{01} &= 0,\\
-w_{12} S_{01} + (W_0 - W_2^0)\, S_{02} &= 0,\\
S_{00}^2 + S_{01}^2 + S_{02}^2 &= 1,\\
(W_1 - W_0^0)\, S_{10} - w_{01} S_{11} &= 0,\\
-w_{12} S_{11} + (W_1 - W_2^0)\, S_{12} &= 0,\\
S_{10}^2 + S_{11}^2 + S_{12}^2 &= 1,\\
(W_2 - W_0^0)\, S_{20} - w_{01} S_{21} &= 0,\\
-w_{12} S_{21} + (W_2 - W_2^0)\, S_{22} &= 0,\\
S_{20}^2 + S_{21}^2 + S_{22}^2 &= 1.
\end{aligned}$$

Nennt man die Amplituden der von den Zuständen q nach dem Zustande q' führenden Übergänge $x^0(q, |\Lambda|, K; q', |\Lambda'|, K')$ im Falle, daß die Störung noch nicht berücksichtigt ist, und $x(q, |\Lambda|, K; q', |\Lambda'|, K')$ für den gestörten Fall, so sind die letzteren lineare Kombinationen der ersteren mit den Größen S als Koeffizienten, z. B. für gerades K

$$x(q, 2, K; q', 1, K+1) =$$
$$S_{21} x^0(q, 1, K; q', 1, K+1) + S_{22} x^0(q, 2, K; q', 1, K+1).$$

Die ungestörten Amplituden x^0 sind von einer Reihe von Verfassern untersucht und die Ausdrücke dafür wohlbekannt. Sie lauten:

$$\begin{aligned}
x^0(q, 0, K; q', 1, K+1) &= \sqrt{\frac{K+2}{2K+1}},\\
x^0(q, 0, K; q', 1, K) &= -1,\\
x^0(q, 0, K; q', 1, K-1) &= -\sqrt{\frac{K-1}{2K+1}},\\
x^0(q, 1, K; q', 1, K+1) &= \sqrt{\frac{3K(K+2)}{(K+1)(2K+1)}},\\
x^0(q, 1, K; q', 1, K) &= \sqrt{\frac{3}{K(K+1)}},\\
x^0(q, 1, K; q', 1, K-1) &= \sqrt{\frac{3(K-1)(K+1)}{K(2K+1)}},\\
x^0(q, 2, K; q', 1, K+1) &= \sqrt{\frac{3K(K-1)}{(K+1)(2K+1)}},\\
x^0(q, 2, K; q', 1, K) &= \sqrt{\frac{3(K-1)(K+2)}{K(K+1)}},\\
x^0(q, 2, K; q', 1, K-1) &= -\sqrt{\frac{3(K+1)(K+2)}{K(2K+1)}}.
\end{aligned}$$

Die wirklichen Übergangswahrscheinlichkeiten sind proportional den Quadraten der gestörten Amplituden.

Experimentell mißt man natürlich nicht die Übergangswahrscheinlichkeiten, sondern die Intensitäten, die noch von der Anzahl der in den verschiedenen Anfangszuständen befindlichen Moleküle abhängen. Von einem gegebenen Anfangszustand gehen im allgemeinen drei Linien nach den Rotationsniveaus der Schwingungsniveaus $v = 0$ im unteren Elektronenzustand aus, von denen eine dem P-, eine dem Q- und eine dem R-Zweig der betreffenden Bande angehört. Beschränkt man sich auf den Vergleich der Intensitäten dieser drei zum selben Anfangszustand gehörenden Linien, so braucht man sich um die Besetzung der Anfangszustände nicht zu kümmern.

Die Anwendung der geschilderten Theorie auf Banden im Spektrum des He_2 wird in der nachfolgenden Arbeit beschrieben.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Intensitäten in He_2-Banden bei Entkopplung des Elektronenbahnimpulses.

Von **Y. Fujioka** in Groningen.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Mai 1930.)

Es werden quantitative Intensitätsmessungen an einer Reihe von Banden im Singulett- und Triplettsystem von He_2 mitgeteilt. Die in der vorangehenden Arbeit beschriebene Methode zur Berechnung der Intensitäten solcher Banden, bei denen im Anfangszustand der Elektronenbahnimpuls nicht mehr fest an die Kernverbindungslinie gekoppelt ist, wird auf diese Banden angewandt. Es ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung der theoretischen Vorhersage mit der Erfahrung.

Einleitung. Das Spektrum von He_2 ist in letzter Zeit ausführlich von Curtis*, Weizel**, Dieke*** und ihren Mitarbeitern untersucht worden, die zeigen konnten, daß für gewisse höhere Zustände dieses Moleküls der Elektronenbahnimpuls nicht mehr fest an die Kernverbindungslinie gekoppelt ist. Die hierdurch verursachte Abweichung der Energiewerte von einer Deslandresschen Formel wurde von Dieke**** theoretisch diskutiert, der auch über die Intensitätsverhältnisse einige qualitative Bemerkungen machte.

In dieser Arbeit soll die im vorhergehenden Artikel† entwickelte quantitative Theorie der Intensitäten an Hand der Erfahrung geprüft werden. In § 1 wird die experimentelle Methode zur Erzeugung der erwähnten Banden, in § 2 das Verfahren zur Messung der Intensitäten beschrieben und die Resultate der Messungen tabellarisch zusammengestellt. In § 3 werden die ungestörten Energiewerte des Moleküls derart bestimmt, daß die daraus theoretisch sich ergebenden gestörten Energiewerte möglichst nahe bei den experimentell gefundenen liegen. § 4 endlich enthält die

---

* W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. London (A) **101**, 38; **103**, 315, 1923; W. E. Curtis und R. G. Long, ebenda **108**, 513, 1925; W. E. Curtis, ebenda **118**, 157, 1928; W. E. Curtis und A. Harvey, ebenda **121**, 381, 1928; **125**, 484, 1929.

** W. Weizel und C. Füchtbauer, ZS. f. Phys. **44**, 431, 1927; W. Weizel, ebenda **51**, 328, 1928; **54**, 321, 1929; W. Weizel und E. Pestel, ebenda **56**, 197, 1929.

*** G. H. Dieke, T. Takamine und T. Suga, ZS. f. Phys. **49**, 637, 1928; G. H. Dieke, S. Imanishi und T. Takamine, ebenda **54**, 826, 1929; **57**, 305, 1929.

**** G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **57**, 305, 1929.

† Dieser Artikel wird im folgenden als I bezeichnet.

Berechnung der gestörten Intensitäten nach der in I angegebenen Methode und den Vergleich derselben mit den Meßresultaten.

§ 1. Apparatur. Die zur Erzeugung der Banden benutzte Entladungsröhre bestand aus Pyrexglas mit Quarzfenster an einem Ende. Ihre Länge betrug etwa 1 m, ihr Durchmesser etwa 8 cm. Die zylinderförmigen Elektroden aus Aluminiumblech lagen axial von gläsernen Schutzringen umgeben in der Entladungsröhre, so daß die Entladung durch die Öffnung der einen Elektrode „end on" beobachtet werden konnte. Der Druck des Heliums, das Neon in kleinen Mengen als Verunreinigung enthielt, betrug etwa 50 mm.

Beim Gebrauch war das Rohr parallel mit einer Kapazität von 4450 cm und in Serie mit einer Funkenstrecke von 4 mm Länge geschaltet. Der durchgehende Strom wurde von einem Ruhmkorffschen Induktor mit Quecksilberunterbrecher geliefert und betrug etwa 15 mA.

Das Licht der Entladung wurde auf den Spalt eines Plangitters mit Autokollimation (etwa 2 m Brennweite) geworfen. In einigen Fällen, in denen die Auflösung des Plangitters nicht ausreichte, wurde die große Gitteraufstellung des Instituts von 6,5 m Radius benutzt.

Die Messungen erstrecken sich bei Benutzung des Plangitters von 5700 bis 6500 Å, bei Benutzung des großen Gitters von 4300 bis 4500 Å. Die verwendeten Platten waren Ilford panchromatic special rapid und Ilford special rapid. Die Entwicklung geschah mit Rodinal 1 : 20 bei 20° C.

§ 2. Die Intensitätsmessungen. Zur Messung der Intensitäten stehen zwei Methoden zur Verfügung, die von Ornstein, Burger und Dorgelo* ausgearbeitet worden sind, und die wir im folgenden als Methode a und b bezeichnen.

Methode a. Vor dem Spalt steht ein Stufenfilter, welches die zu vergleichenden Linien in bekanntem Maße abschwächt. Wesentlich bei dieser Methode ist die gleichmäßige Beleuchtung des Spaltes und der vollkommene Stigmatismus des benutzten Spektralapparates. Der Vorteil der Methode ist, daß die Spektrallinie selbst die Schwärzungskurve liefert und also deshalb die zu messende Schwärzung und die Schwärzungsmarken mit derselben Belichtungszeit erhalten sind.

Methode b. Hier wird die Schwärzungskurve nach Schluß der Belichtung aus Schwärzungsmarken mit kontinuierlichem Licht, das in bekannter Weise durch Veränderung der Spaltbreite geschwächt werden

* Siehe z. B. den zusammenfassenden Bericht von H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925.

kann, erhalten. Diese Methode ist bei jedem Spektralapparat anwendbar. Obwohl die Genauigkeit der zweiten Methode in manchen Fällen der der ersten wesentlich nachsteht, habe ich mich doch bei meinen Messungen überzeugen können, indem ich beide Methoden für dieselben Linien verwendete, daß sie dort innerhalb der Fehlergrenzen von einigen Prozenten dieselben Resultate liefern. Im langwelligen Spektralbereich wurde Methode a, im kurzwelligen Methode b verwendet.

Die gleichmäßige Spaltbeleuchtung im Falle a wurde dadurch erreicht, daß das vorderste Viertel der etwa 1 m vor dem Spektralapparat stehenden Entladungsröhre durch eine unmittelbar vor dem Spalt befindliche Linse auf das Gitter selbst abgebildet wurde. Die Höhe des Spaltes betrug dabei etwa 12 mm, die Spaltbreite 0,15 mm. Das benutzte Stufenfilter war von Zeiss durch Kathodenzerstäubung von Platin auf Quarz hergestellt. Da die gelieferten Quarzplatten zunächst genau planparallel waren, traten in den Filtern mehrere Systeme störender Interferenzstreifen auf, die durch Verwendung keilförmiger Platten, welche schräg gegeneinander gestellt waren, vermieden werden konnten.

Um die von der Wellenlänge abhängige Empfindlichkeit der Platte zu berücksichtigen, wurde das kontinuierliche Spektrum einer in den Philips-Laboratorien geeichten Wolframbandlampe photometriert und die sich hieraus ergebenden Korrektionen angebracht. Dieselbe Lampe wurde im Falle b gebraucht, um die Schwärzungsmarken auf den Platten anzubringen.

Die untersuchten Banden sind alle von der Art, wie sie in I diskutiert wurden. Es handelt sich um drei Systeme, deren jedes von einer Gruppe von drei höheren Elektronenzuständen, die sich nur durch den Wert von $|\Lambda| = 0, 1, 2$ bei gegebenem Wert $L = 2$ des Gesamtbahnimpulses der Elektronen unterscheiden und also nahe beieinander liegen, zu einem tieferen Elektronenzustand $L = 1$, $|\Lambda| = 1$ führen. Zwei der Systeme gehören zum Triplettspektrum des Moleküls. Da in den Anfangszuständen eines der Elektronen viel loser als die übrigen gebunden ist und sich fern vom Molekülrest bewegt, kann man ihm eine Hauptquantenzahl zuschreiben, die für die beiden genannten Systeme die Werte 3 und 4 hat. Der Endzustand ist für sie derselbe und entspricht der Hauptquantenzahl 2. Das dritte System gehört zum Singulettspektrum des Moleküls; die oberen Zustände entsprechen dem Werte $n = 3$, der untere Zustand wieder dem Werte $n = 2$. Ferner wurde eine Bande ausgemessen, bei der die Entkopplung des Elektronenbahnimpulses noch keine Rolle spielt. Sie führt vom Zustande $n = 3$, $L = 0$, $|\Lambda| = 0$ zum Zustand $n = 2$, $L = 1$, $|\Lambda| = 1$

des Triplettsystems, also zum selben Endzustand wie bei den beiden zuerst erwähnten Bandensystemen. In Tabelle 1 sind die in diesem Artikel gebrauchten Bezeichnungen der verschiedenen Zustände angegeben.

Tabelle 1.

	n	L	$\lvert\Lambda\rvert$	K	Einfachste theor. Bez.	Exp. Bez.
Singulett . .	2	1	1	alle	$2p\,^1\Pi$	$2P$
	3	2	0	ungerade	$3d\,^1\Sigma$	$3Z$
			1	ungerade	$3d\,^1\Pi_a$	$3Y$
				gerade	$3d\,^1\Pi_b$	$3X$
			2	ungerade	$3d\,^1\Delta_a$	$3D_a$
				gerade	$3d\,^1\Delta_b$	$3D_b$
Triplett . .	2	1	1	alle	$2p\,^3\Pi$	$2p$
	3	0	0	ungerade	$3s\,^3\Sigma$	$3s$
	3	2	0	ungerade	$3d\,^3\Sigma$	$3z$
			1	ungerade	$3d\,^3\Pi_a$	$3y$
				gerade	$3d\,^3\Pi_b$	$3x$
			2	ungerade	$3d\,^3\Delta_a$	$3d_a$
				gerade	$3d\,^3\Delta_b$	$3d_b$
	4	2	0	ungerade	$4d\,^3\Sigma$	$4z$
			1	ungerade	$4d\,^3\Pi_a$	$4y$
				gerade	$4d\,^3\Pi_b$	$4x$
			2	ungerade	$4d\,^3\Delta_a$	$4d_a$
				gerade	$4d\,^3\Delta_b$	$4d_b$

Tabelle 2 zeigt die relativen Intensitäten der untersuchten Übergänge, wie sie nach der in § 2 beschriebenen Meßmethode gefunden wurden. Dabei sind nur die innerhalb ein und derselben Teiltabelle stehenden Zahlen miteinander zu vergleichen.

Tabelle 2.

a) $3d\,^1\Sigma \rightarrow 2p\,^1\Pi$ ($3Z \rightarrow 2P$)

K	$K \rightarrow K+1$		$K \rightarrow K$		$K \rightarrow K-1$	
	λ	I	λ	I	λ	I
3			6327,74	100	6310,27	80
5			45,63	98	16,34	153
7			66,59	89	25,39	189
9			89,50	63	36,42	185
11			6413,87	40	48,85	—
13			39,36	24	62,34	114
15			65,71	18	76,79	82
17					91,95	55
19					6407,53	31

b) $3d\,^1\Pi_a \rightarrow 2p\,^1\Pi$ ($3Y \rightarrow 2P$)

K	$K \rightarrow K+1$		$K \rightarrow K$		$K \rightarrow K-1$	
	λ	I	λ	I	λ	I
1	6255,05	35				
3	57,73	100			6218,15	55
5	59,67	95			6197,79	60
7	62,28	87	6217,80	60	78,51	69
9	66,56	—	11,50	66	61,32	49
11			07,50	71	46,50	42
13			05,76	—	34,20	26
15			06,04	45		

c) $3d\,^1\Pi_b \rightarrow 2p\,^1\Pi$ ($3X \rightarrow 2P$)

2	6263,70	49			6235,14	46
4	79,53	59			28,27	100
6	97,52	53			23,60	120
8	6317,44	46			20,53	127
10	39,03	—			22,42	114
12	61,77	20			25,53	84
14	85,65	15			29,75	67

d) $3d\,^1\Delta_a \rightarrow 2p\,^1\Pi$ ($3D_a \rightarrow 2P$)

3	6130,85	27	6109,18	73	6092,84	70
5	38,79	64	06,39	92	79,27	58
7	45,29	68	02,32	84	64,50	49
9	50,22	84	6096,98	74	48,57	24
11	53,82	54	90,48	54		
13	56,36	39	83,27	21		

e) $3d\,^1\Delta_b \rightarrow 2p\,^1\Pi$ ($3D_b \rightarrow 2P$)

2	6126,43	18	6110,02	50	6099,18	70
4	35,44	35	08,02	87	86,51	58
6	43,62	—	05,16	100	73,17	49
8	51,06	73	01,81	88	59,51	24
10	58,24	—	6098,24	78		
12	65,22	39	94,56	50		
14	72,28	28	91,18	35		
16			88,17	18		

f) $3d\,^3\Sigma \rightarrow 2p\,^3\Pi$ ($3z \rightarrow 2p$)

1			5959,83	43		
3			69,84	70	5954,15	56
5			84,99	76	58,72	108
7			6003,34	67	66,38	136
9			23,82	47	76,19	136
11			45,98	38	87,58	116
13			69,47	22	6000,27	100
15			94,11	14	14,10	70
17			6119,92	10	29,05	48
19					44,96	31
21					61,83	20
23					79,63	13

g) $3d\,^3\Pi_a \rightarrow 2p\,^3\Pi$ ($3y \rightarrow 2p$)

K	$K \rightarrow K+1$		$K \rightarrow K$		$K \rightarrow K-1$	
	λ	I	λ	I	λ	I
1	5874,01	—	5893,91	43		
3	98,26	141	—	—	5863,06	—
5	5900,70	145	70,73	31	45,44	100
7	03,11	120	63,56	56	28,31	101
9	06,78	94	57,68	68	12,62	87
11	11,97	61	53,56	75	5798,77	68
13	18,76	—	51,36	78	86,98	43
15	27,29	13	51,05	60	77,26	29
17					69,55	12

h) $3d\,^3\Pi_b \rightarrow 2p\,^3\Pi$ ($3x \rightarrow 2p$)

2	5902,14	91	5886,82	15		
4	15,97	100	90,30	—	5870,22	143
6	31,71	94	—	—	65,73	190
8	49,20	76	—	—	63,06	—
10	68,23	54	11,27	11	62,10	168
12	88,60	—	21,17	14	62,64	139
14	6010,14	12	32,33	11	64,61	102
16					67,84	78
18					72,31	64
20					77,95	55

i) $3d\,^3\Delta_a \rightarrow 2p\,^3\Pi$ ($3d_a \rightarrow 2p$)

3	5751,69	20	5732,57	100	5718,10	100
5	59,82	71	31,25	133	07,15	95
7	67,10	87	29,27	137	5695,64	80
9	73,59	91	26,66	—	83,58	50
11	79,29	68	23,39	—	71,13	31
13	84,38	50	19,99	44	58,23	19
15	89,00	35	16,23	28		
17	93,36	22				

j) $3d\,^3\Delta_b \rightarrow 2p\,^3\Pi$ ($3d_b \rightarrow 2p$)

2	5747,53	15	5733,04	72		
4	56,21	49	31,93	127	5712,91	98
6	64,45	—	30,39	146	02,13	80
8	72,33	72	28,58	131	5691,27	60
10	80,09	73	26,66	—	80,50	41
12	87,79	50	24,86	81	70,07	25
14	85,59	35	23,22	—	50,93	14
16	5803,64	23	22,02	35		

k) $4d\,^3\Sigma \rightarrow 2p\,^3\Pi$ ($4z \rightarrow 2p$)

3			4467,20	36	4458,43	74
5			78,02	30	63,31	103
7			89,88	—	69,10	144
9			4502,23	15	75,55	121
11			15,16	8	82,51	90
13					89,88	—
15					97,54	35
17					4504,54	17

l) $4\,d\,{}^3\Pi_a \rightarrow 2\,p\,{}^3\Pi\,(4\,y - 2\,p)$

K	$K \rightarrow K+1$		$K \rightarrow K$		$K \rightarrow K-1$	
	λ	I	λ	I	λ	I
1	4439,63	6				
3	42,73	35			4422,72	36
5	44,31	39			12,90	—
7	47,83	17	4425,28	96	05,16	49
9	53,00	8	24,95	100	4399,19	36
11			25,78	70	94,41	26
13			27,46	—	90,52	18
15			29,75	34		
17			32,59	19		

m) $4\,d\,{}^3\Pi_b \rightarrow 2\,p\,{}^3\Pi\,(4\,x \rightarrow 2\,p)$

2	4448,70	32	4439,98	8	4434,24	38
4	57,92	36	43,41	11	31,83	—
6	68,49	37	48,04	16	30,96	—
8	79,99	19	53,57	22	30,96	—
10	92,17	10	59,83	20	31,77	—
12			66,63	—	33,22	70
14			73,86	—	35,22	50
16			81,49	8	37,74	—
18					40,73	16

n) $4\,d\,{}^3\Delta_a \rightarrow 2\,p\,{}^3\Pi\,(4\,d_a \rightarrow 2\,p)$

3			4401,45	78	4392,94	62
5			4397,92	—	83,68	33
7			92,68	38	72,88	19
9	4414,01	70	86,52	24	61,20	7
11	12,69	—	80,08	10		
13	11,32	28				
15	10,21	22				
17	09,43	9				

o) $4\,d\,{}^3\Delta_b \rightarrow 2\,p\,{}^3\Pi\,(4\,d_b \rightarrow 2\,p)$

2			4402,59	52	4396,95	66
4			00,56	87	89,35	50
6	4417,96	65	4397,92	—	81,27	29
8	20,87	57	95,17	73	73,14	18
10	23,80	43	92,44	57	65,21	9
12	26,86	32	88,94	29		
14	30,15	—	87,72	—		
16	33,74	18	85,92	12		

p) $3\,s\,{}^3\Sigma - 2\,p\,{}^3\Pi\,(3\,s \rightarrow 2\,p)$

1	6410,71	127	6398,72	119		
3	23,04	170	99,25	231	6381,19	67
5	35,66	163	99,89	261	69,98	100
7	48,44	144	6401,19	231	59,19	96
9	61,40	114	02,75	—	48,84	—
11	74,49	75	04,57	120	39,02	—
13	87,69	45	06,82	74	29,75	33
15	6501,02	24	09,44	—	21,01	19
17	14,38	13	12,42	21	12,89	10

§ 3. Die Energieniveaus. Es handelt sich zunächst darum, aus den experimentell gefundenen Energiewerten der oberen Niveaus nach der in I, § 1, beschriebenen Methode ungestörte Energieniveaus zu finden, die für die Werte $|\Lambda| = 0, 1, 2$ durch die Formeln

$$\left.\begin{aligned} W_0^0 &= A_0 + B(K+\tfrac{1}{2})^2 - \beta(K+\tfrac{1}{2})^4, \\ W_1^0 &= A_1 + B(K+\tfrac{1}{2})^2 - \beta(K+\tfrac{1}{2})^4, \\ W_2^0 &= A_2 + B(K+\tfrac{1}{2})^2 - \beta(K+\tfrac{1}{2})^4 \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

dargestellt werden. Die Größen A_0, A_1, A_2, B, β sind dabei so zu bestimmen, daß bei möglichst günstiger Wahl der in Gleichung (2), I, vorkommenden Konstanten α_{01}, α_{12} die aus Gleichung (1) nach der Theorie folgenden gestörten Energieniveaus möglichst nahe bei den experimentell gefundenen liegen.

Bei geradzahligem K, wo nach I nur zwei Energieniveaus einander stören, gelten die Relationen

$$W_1 + W_2 = W_1^0 + W_2^0, \quad (2)$$

$$\sqrt{(W_2 - W_1)^2 - 4w_{12}^2} = W_2^0 - W_1^0. \quad (3)$$

Aus Gleichung (2) bekommt man nach Gleichung (1)

$$W_1 + W_2 = (A_1 + A_2) + 2B(K+\tfrac{1}{2})^2 - 2\beta(K+\tfrac{1}{2})^4,$$

worin die Größen $(A_1 + A_2)$, B und β so zu bestimmen sind, daß die experimentellen Werte $(W_1 + W_2)$ möglichst gut auf der hierdurch gegebenen Kurve liegen. Aus Gleichung (3) folgt

$$\sqrt{(W_2 - W_1)^2 - 4w_{12}^2} = A_2 - A_1,$$

und es ist nun α_{12} in w_{12} so zu wählen, daß die Wurzel möglichst konstant, unabhängig von K bleibt. Ihr Wert ist $(A_2 - A_1)$, und mit dem vorher gefundenen Werte $(A_1 + A_2)$ ergeben sich die Konstanten A_1 und A_2 einzeln.

Bei ungeradzahligem K haben wir zunächst die Relation

$$W_0 + W_1 + W_2 = W_0^0 + W_1^0 + W_2^0.$$

So bekommt man aus Gleichung (1)

$$W_0 + W_1 + W_2 = (A_0 + A_1 + A_2) + 3B(K+\tfrac{1}{2})^2 - 3\beta(K+\tfrac{1}{2})^4$$

und mit den schon bekannten Werten von A_1 und A_2 auch den Wert von A_0. Die in w_{01} auftretende Konstante α_{01} ist nun so zu bestimmen, daß aus den jetzt bekannten ungestörten Energieniveaus gestörte Energieniveaus folgen, die möglichst wenig von den experimentellen abweichen.

Es zeigte sich, daß in allen Fällen die Abweichung der errechneten gestörten von den experimentellen Energiewerten höchstens einige Prozent der durch die Störung bedingten Verschiebung betrug, was für die später durchzuführende Intensitätsrechnung hinreichende Genauigkeit verbürgt. In Tabelle 3 sind die Werte der Konstanten A_0, A_1, A_2, B, β, α_{01}, α_{12} für die verschiedenen Gruppen von Elektronenzuständen zusammengestellt. Die Energien der einzelnen Gruppen sind dabei nicht aufeinander bezogen, sondern A_0 ist bei allen gleich Null gesetzt.

Tabelle 3.

	A_0	A_1	A_2	B	β	α_{01}	α_{12}
Singulett, $n=3$, $L=2$.	0	176,8	524,8	7,075	0,0053	1,00	1,015
Triplett, $n=3$, $L=2$.	0	204,6	657,9	7,045	0,0052	1,00	1,02
$n=4$, $L=2$.	0	86,2	268,7	7,07	0,0050	0,98	0,97

Tabelle 4 bringt als Beispiel für den Fall $n=4$, $L=2$ des Triplettsystems den Vergleich der theoretischen gestörten mit den experimentellen Energiewerten.

Tabelle 4. Triplett $n=4$, $L=2$.

K	W_0 theor.	W_0 exp.	W_1 theor.	W_1 exp.	W_2 theor.	W_2 exp.
1	−29	—	81	—		
2			94	93	284	284
3	+2	0	181	181	334	334
4			177	178	399	397
5	80	78	334	333	483	484
6			317	315	568	571
7	211	209	535	533	699	701
8			506	504	799	803
9	398	394	782	782	979	980
10			749	747	1087	1091
11	637	634	1082	1081	1317	1316
12			1045	1043	1430	1434
13	928	927	1431	1431	1712	1708
14			1391	1391	1827	1830
15	1273	1274	1831	1832	2161	2152
16			1789	1791	2276	2277
17	1667	1677	2283	2283	2662	2646

§ 4. Die Intensitäten. Mit den ungestörten und gestörten Energiewerten wurden nach § 2, I, die Quadrate der gestörten Amplituden berechnet. In den Fig. 1 bis 15 sind die relativen Intensitäten der von ein

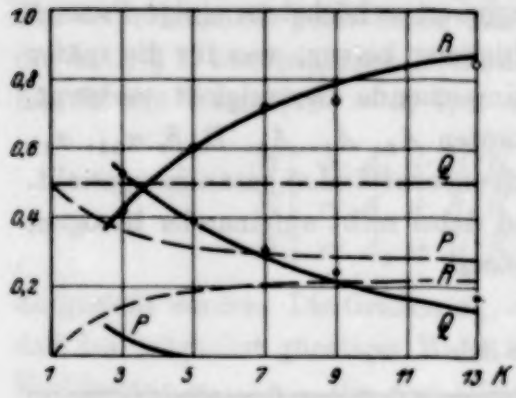


Fig. 1.
$3d\,^1\Sigma \rightarrow 2p\,^1\Pi$ (3 Z → 2 P).

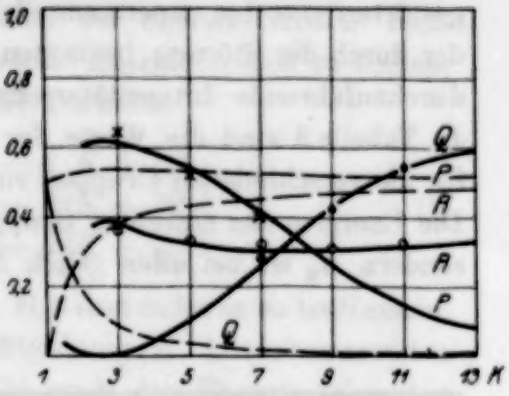


Fig. 2.
$3d\,^1\Pi_a \rightarrow 2p\,^1\Pi$ (3 Y → 2 P).

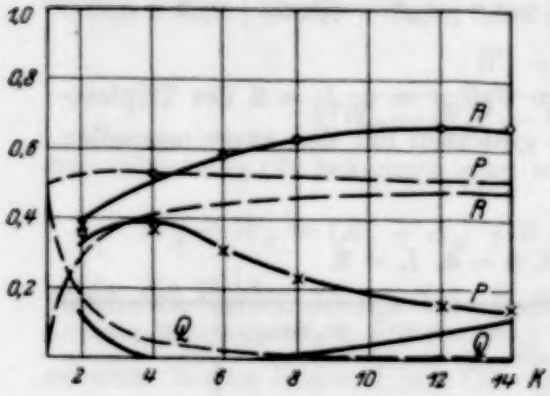


Fig. 3.
$3d\,^1\Pi_b \rightarrow 2p\,^1\Pi$ (3 X → 2 P).

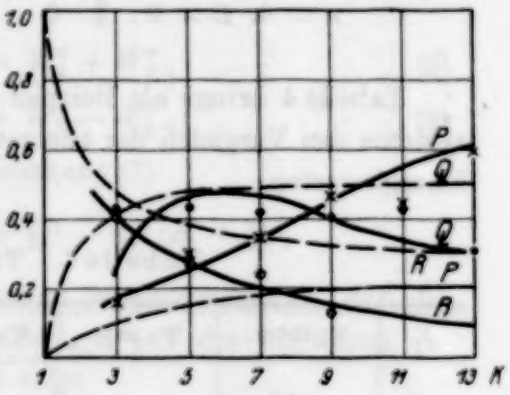


Fig. 4.
$3d\,^1\Delta_a \rightarrow 2p\,^1\Pi$ (3 D_a → 2 P).

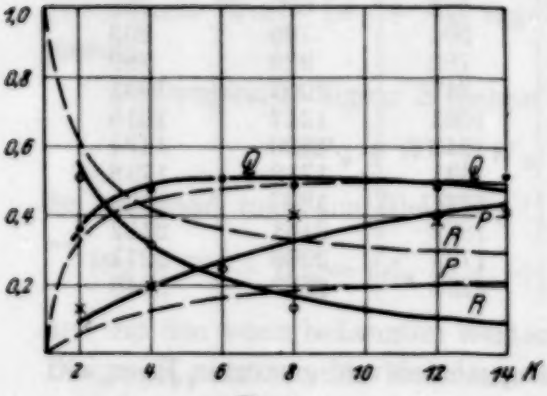


Fig. 5.
$3d\,^1\Delta_b \rightarrow 2p\,^1\Pi$ (3 D_b → 2 P).

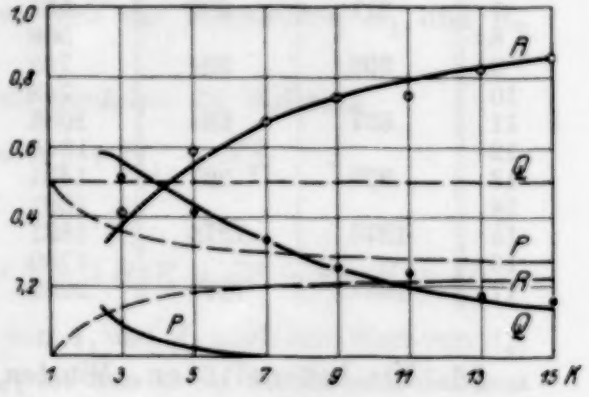


Fig. 6.
$3d\,^3\Sigma \rightarrow 2p\,^3\Pi$ (3 z → 2 p).

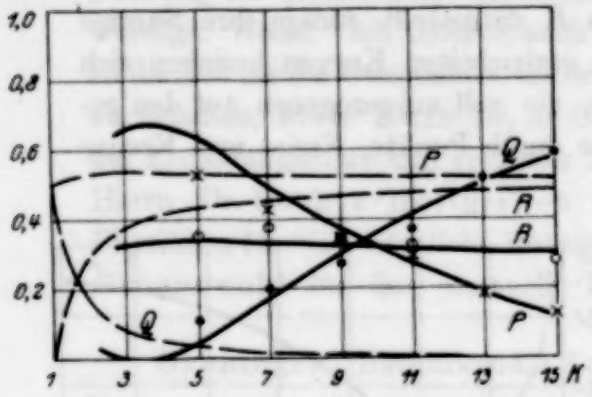


Fig. 7.
$3\,d\,{}^3\Pi_a \rightarrow 2p\,{}^3\Pi\,(3\,y \rightarrow 2\,p)$.

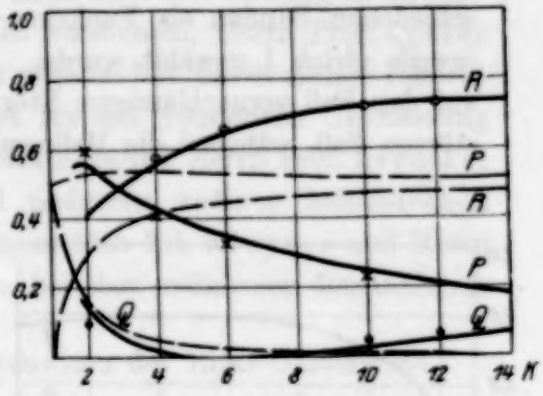


Fig. 8.
$3\,d\,{}^3\Pi_b \rightarrow 2\,p\,{}^3\Pi\,(3\,x \rightarrow 2\,p)$.

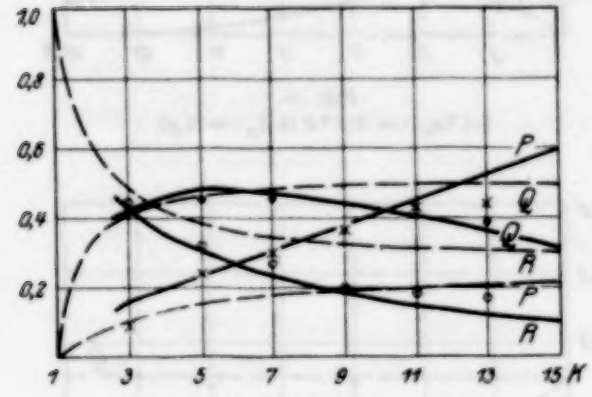


Fig. 9.
$3\,d\,{}^3\Delta_a \rightarrow 2\,p\,{}^3\Pi\,(3\,d_a \rightarrow 2\,p)$.

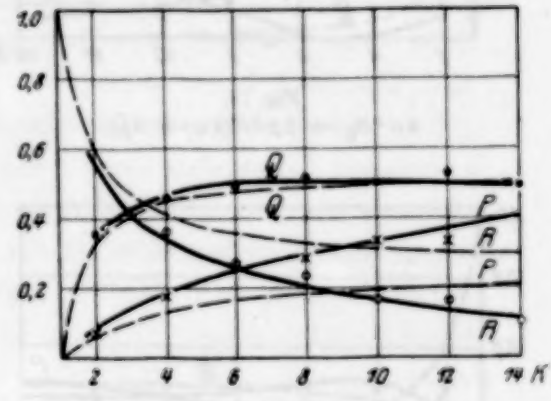


Fig. 10.
$3\,d\,{}^3\Delta_b \rightarrow 2\,p\,{}^3\Pi\,(3\,d_b \rightarrow 2\,p)$.

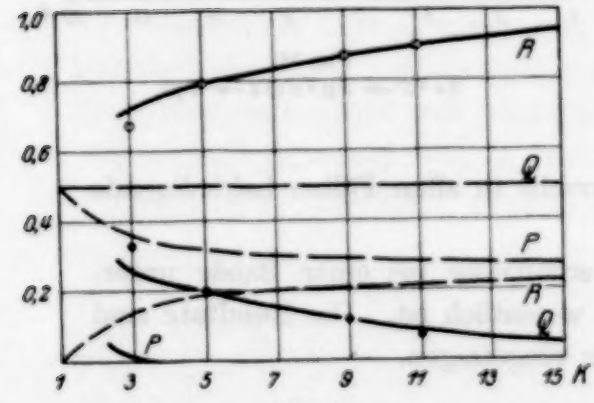


Fig. 11.
$4\,d\,{}^3\Sigma \rightarrow 2\,p\,{}^3\Pi\,(4\,z \rightarrow 2\,p)$.

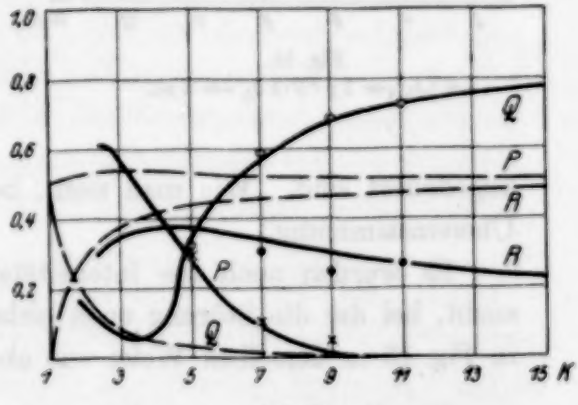


Fig. 12.
$4\,d\,{}^3\Pi_a \rightarrow 2\,p\,{}^3\Pi\,(4\,y \rightarrow 2\,p)$.

und denselben Anfangszustand ausgehenden Linien P, Q, R für die verschiedenen Banden als Funktion von K dargestellt, indem ihre Summe jeweils gleich 1 gewählt wurde. Die gestrichelten Kurven beziehen sich auf den Fall vernachlässigter Störung, die voll ausgezogenen auf den gestörten Fall, während die Meßresultate durch Punkte, Kreise und Kreuze

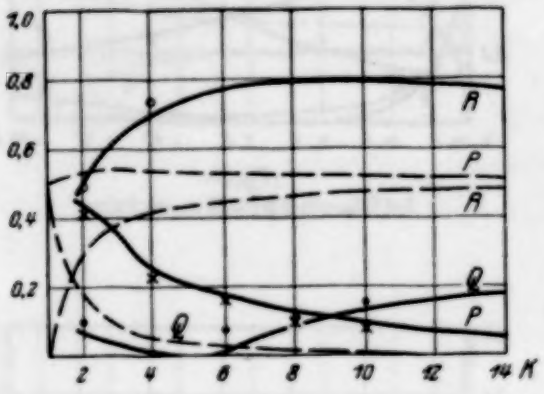


Fig. 13.
$4d\,^3\Pi_b \rightarrow 2p\,^3\Pi (4z \rightarrow 2p)$.

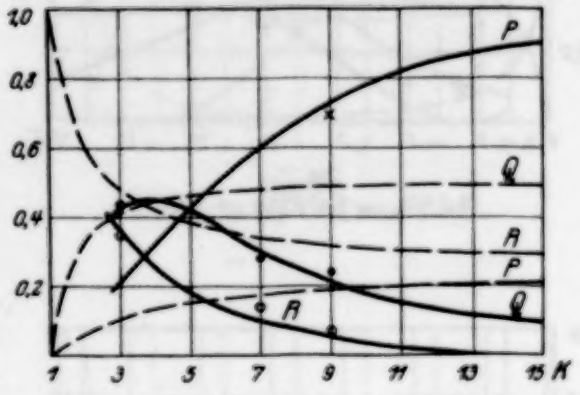


Fig. 14.
$4d\,^3\Delta_a \rightarrow 2p\,^3\Pi (4d_a \rightarrow 2p)$.

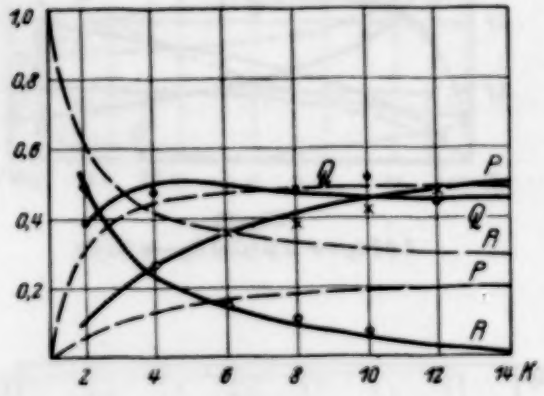


Fig. 15.
$4d\,^3\Delta_b \rightarrow 2p\,^3\Pi (4d_b \rightarrow 2p)$.

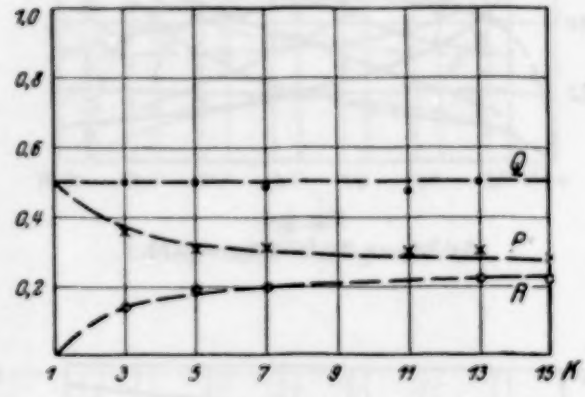


Fig. 16.
$3s\,^3\Sigma \rightarrow 2p\,^3\Pi (3s \rightarrow 2p)$.

angedeutet sind. Wie man sieht, herrscht in allen Fällen befriedigende Übereinstimmung.

Es wurden auch die Intensitätsverhältnisse bei einer Bande untersucht, bei der die Störung noch nicht wesentlich ist. Die Resultate sind in Fig. 16 in derselben Weise wie oben eingetragen.

Für die Anregung zu dieser Untersuchung und ihre Vorbereitung bin ich Herrn Dr. Dieke zu größtem Dank verpflichtet. Bei der theoretischen

Deutung der Meßresultate unterstützte mich Herr Dr. Kronig in liebenswürdiger Weise. Ich möchte auch nicht versäumen, Herrn Prof. Coster zu danken für die Gelegenheit, die er mir gegeben hat, um in seinem Institut zu arbeiten, sowie Herrn Dr. de Groot für die freundliche Überlassung der Entladungsröhre und mehrerer Apparate; ferner Herrn Prof. Zernike, Herrn Dr. Lochte-Holtgreven und mehreren anderen holländischen Physikern für viele nützliche Ratschläge; endlich Frl. Kluyver und Herrn Groenewold für ihre wertvolle Hilfe bei den mühsamen Rechnungen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Bemerkungen über den Einfluß der Selbstabsorption auf Intensitätsmessungen von Spektrallinien.

Von **R. Minkowski** in Hamburg.

(Eingegangen am 16. April 1930.)

Intensität der Emission und Größe der Selbstabsorption gehen parallel. Abschätzungen ergeben, daß an Absorptionslinien verschwindende Selbstabsorption bei zur Messung ausreichender Intensität der Emission im allgemeinen nicht erreicht werden kann.

Daß die Absorption in der Lichtquelle die Intensität der emittierten Linie beeinflußt und erhebliche Abweichungen der gemessenen Intensitätsverhältnisse von den wahren Werten zur Folge haben kann, ist allgemein bekannt. Es wird häufig angenommen, daß es möglich sei, auch an starken Absorptionslinien Beobachtungen bei so kleinen Dichten und Schichtdicken des leuchtenden und zugleich absorbierenden Gases auszuführen, daß der Einfluß der Absorption unmerklich wird. Da jedoch mit abnehmender Dichte und Schichtdicke auch die Helligkeit abnimmt, ist von vornherein keineswegs sicher, daß bei unmerklicher Absorption noch zur Messung ausreichend starke Emission erzielt werden kann. Es ist häufig angenommen worden, dies sei der Fall und die dazu erforderlichen Bedingungen seien in den üblichen Lichtquellen so leicht zu realisieren, daß es überflüssig ist, die Größe der Absorption zu messen und auf diesem Wege sicherzustellen, daß die gemessenen Werte in Intensitätsverhältnissen nicht merklich von den wahren Werten abweichen. Daß diese Annahme unzutreffend ist, läßt sich durch eine Diskussion auf der Grundlage älterer Untersuchungen von Ladenburg und Reiche* zeigen.

Leicht zu übersehen ist der Einfluß der Absorption für solche Lichtquellen, bei denen die Emission einer homogenen Schicht beobachtet wird. Das ist bei Flammen und bei Entladungsrohren der Fall. Daß die in Flammen vorhandenen Inhomogenitäten, insbesondere der Temperaturabfall nach dem Rande der Flamme hin, für die hier zu diskutierenden Fragen ohne praktische Bedeutung sind, hat schon Gouy** nachgewiesen. Wir be-

---

* R. Ladenburg und F. Reiche, Sitzungsber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur 1912; Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913 (im folgenden zitiert als L.-R. I); Sitzungsber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur 1914; C. R. **158**, 1788, 1914 (L.-R. II); F. Reiche, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 3, 1913 (R.); R. Ladenburg, ebenda **16**, 765, 1914 (L.).

** S. L. Gouy, Ann. chim. phys. **18**, 5, 1879; C. R. **83**, 269, 1876; **85**, 70, 1877; **86**, 878, 1078, 1878; **88**, 418, 1879; Journ. de phys. **9**, 19, 1880; C. R. **154**, 1764, 1912.

zeichnen mit E das Emissionsvermögen, mit A das Absorptionsvermögen der homogenen leuchtenden Schicht. E sowohl wie A sind von der Wellenlänge abhängig. Reiche* hat gezeigt, daß unabhängig von der Art dieser Abhängigkeit und unabhängig von den Erregungsbedingungen des Leuchtens das Verhältnis E/A innerhalb einer Spektrallinie einen praktisch konstanten Wert hat, dessen Größe die Stärke der Anregung charakterisiert. Wir bezeichnen diesen Wert mit J. Ist die Strahlung der Lichtquelle Temperaturstrahlung, so ist J das — innerhalb der Linie als konstant anzusehende — Emissionsvermögen des schwarzen Körpers für die Temperatur der Lichtquelle und die Wellenlänge der Linie. Bezeichnet $n\varkappa$ den Absorptionskoeffizienten und l die Schichtdicke, so ist

$$A(\nu) = 1 - e^{-\frac{4\pi n \varkappa l}{\lambda}}$$

und also

$$E(\nu) = J\left(1 - e^{-\frac{4\pi n \varkappa l}{\lambda}}\right).$$

Die Gesamtemission innerhalb einer Spektrallinie wird also**

$$E = J\int_{-\infty}^{+\infty}\left(1 - e^{-\frac{4\pi n \varkappa l}{\lambda}}\right) d\nu. \tag{1}$$

Der Betrag der Gesamtemission hängt ab von der Art der Frequenzabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten, d. h. von der Intensitätsverteilung innerhalb der Linie. Das Integral läßt sich leicht auswerten für die Fälle, in denen die Intensitätsverteilung entweder die aus der Dispersionstheorie folgende ist oder durch die alleinige Wirkung des Dopplereffektes bestimmt wird. Im Falle der Dispersionsverteilung ist

$$n\varkappa = \frac{2\pi\varepsilon^2 N f \gamma}{\omega_0(4\mu^2 + \gamma^2)},$$

dabei bedeutet N die Anzahl der Atome pro Kubikzentimeter im unteren zu der Linie gehörenden Zustand, f die Stärke der Linie ε und m Ladung und Masse des Elektrons, $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0}$ die Frequenz der Linienmitte, $\mu = \omega - \omega_0$ die Frequenzdifferenz von der Linienmitte und γ die ganze Halbweite in unendlich dünner Schicht, die entweder durch Strahlungs-

* Siehe R., speziell S. 15.
** Vgl. wegen der Grenzen des Integrals L.-R. I.

dämpfung oder durch Stoßdämpfung hervorgerufen ist. Für schwache Absorption, d. h. kleine Werte von $\frac{4\pi\varepsilon^2 N f l}{mc\gamma}$, wird

$$E = J\frac{2\pi^2\varepsilon^2 N f l}{mc}\left(1-\frac{\pi\varepsilon^2 N f l}{c\gamma}\right). \tag{2}$$

Im Falle der Dopplerverteilung wird

$$nk = \frac{2\sqrt{\ln 2}\,\pi^{3/2}\varepsilon^2 N f}{m\omega_0\delta}\,e^{-4\ln 2\frac{\mu^2}{\delta^2}},$$

wenn mit δ die ganze (in Frequenzen gemessene Halbweite) der Dopplerverteilung

$$\delta = \frac{2\sqrt{2R\ln 2}}{c}\,\omega_0\sqrt{\frac{T}{M}}$$

bezeichnet wird. Für schwache Absorption, d. h. kleine Werte von $\frac{2\sqrt{\ln 2}\,\pi^{3/2}\varepsilon^2 N f}{m}$ läßt sich das Integral (1) auswerten, und es wird

$$E = J\frac{2\pi^2\varepsilon^2 N f l}{mc}\left(1-\sqrt{\frac{\pi\ln 2}{2}}\,\frac{2\pi\varepsilon^2 N f l}{mc\delta}\right). \tag{3}$$

Der in (2) und (3) gemeinsame Faktor

$$E_0 = \frac{2\pi^2\varepsilon^2 N f l}{mc}$$

bedeutet das Emissionsvermögen einer unendlich dünnen Schicht. Die Klammer enthält den Einfluß der — als schwach angenommenen — Selbstabsorption. Dieser ist, wie der Vergleich von (2) mit (3) zeigt, von der Art der Intensitätsverteilung nur schwach abhängig. Für die Größe der Selbstabsorption ist also in erster Linie die Größe der Halbweite maßgebend. Bei gleicher Halbweite ergibt die steiler abfallende Dopplerverteilung größere Selbstabsorption als die Dispersionsverteilung.

Soll das Intensitätsverhältnis zweier Spektrallinien bestimmt werden, so sind folgende zwei Bedingungen zu erfüllen:

I. Es soll das gemessene Verhältnis E_2/E_1 nur innerhalb der Meßgenauigkeit von dem wahren Verhältnis E_{02}/E_{01} abweichen. Da eine Genauigkeit von wenigen Prozenten bei relativen Intensitätsmessungen erreichbar ist, muß gefordert werden, daß der Unterschied nicht größer als 1% ist.

II. Es soll gleichzeitig die durch E_1 gegebene Intensität der schwächeren Linie noch ausreichend zur Vornahme von Messungen sein, d. h. größer als ein Wert $E_{\min}$, der natürlich von der Empfindlichkeit der Meßmethode abhängig ist.

Wir beschränken uns hier auf den Vergleich von Absorptionslinien des unangeregten Atoms, die also den unteren Zustand gemeinsam haben, und auf den Fall so schwacher Anregung, daß die Anzahl der angeregten Atome relativ klein wird. Diese Annahmen sind nicht wesentlich; es ist leicht möglich, die folgenden Überlegungen auch auf solche Fälle auszudehnen, in denen diese vereinfachenden Annahmen nicht mehr zutreffen. Unter diesen Annahmen wird $N_1 = N_2 = N$, wobei N die Gesamtzahl der Atome pro Kubikzentimeter bedeutet. Die Bedingung I ergibt dann für Dispersionsverteilung

$$N l f_1 < 10^{-2} \frac{m c}{\pi \varepsilon^2 \left(\frac{f_2}{f_1} \frac{1}{\gamma_2} - \frac{1}{\gamma_1} \right)} \tag{Ia}$$

und für Dopplerverteilung

$$N l f_1 < 10^{-2} \frac{m c \delta}{\pi \varepsilon^2 \sqrt{2 \pi \ln 2} \left(\frac{f_2}{f_1} - 1 \right)}. \tag{Ib}$$

Gleichzeitig ist die Bedingung II

$$N l f_1 > E_{\min} \cdot \frac{m c}{2 \pi^2 \varepsilon^2} \cdot \frac{1}{J} \tag{II}$$

zu erfüllen. Nur wenn beide Bedingungen in einem kleinen Bereich von $N l f_1$ zugleich erfüllbar sind, ist es ohne Extrapolation und ohne Korrektion möglich, das wahre Intensitätsverhältnis zu bestimmen.

Als Ausgangspunkt der Diskussion für den Fall leuchtender Dämpfe in Flammen sollen die D-Linien des Natriums dienen, für welche alle zur Festlegung der Grenzen der Bedingungen I und II erforderlichen Werte bekannt sind. Die Breite der D-Linien an verhältnismäßig dichten Flammen ist von Ladenburg und Senftleben* zu $\gamma = 5 \cdot 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$ bestimmt worden. Die Dopplerbreite wird bei der Temperatur der Bunsenflamme etwa (2000° abs.) $\delta = 1{,}1 \cdot 10^{10}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Die Diskussion der Abhängigkeit der Linienabsorption von der Konzentration der Natriumatome durch Ladenburg und Reiche** hat ergeben, daß bei kleinen Konzentrationen der Verlauf so ist, wie er sich bei Dopplerverteilung ergeben muß, dagegen

* R. Ladenburg und H. Senftleben, Naturwissensch. 1, 914, 1913.
** Siehe L.-R. II.

bei großen Konzentrationen so, wie er bei Dispersionsverteilung zu erwarten ist. In der Tat wird, wenn die Dopplerbreite größer als die Dispersionsverteilung ist, der Intensitätsverlauf in der Nähe der Linienmitte durch die Dopplerverteilung, in den Randteilen der Linie, deren Verhalten bei größeren Konzentrationen ausschlaggebend wird, durch die Dispersionsverteilung bestimmt*. In dünnen Flammen, auf die allein die Diskussion sich hier erstreckt, ist also Dopplerverteilung mit $\delta = 1{,}1 \cdot 10^{10}$ anzunehmen. Das Verhältnis $f_2 : f_1$ ist durch eine große Zahl von Untersuchungen zu 2 bestimmt**. Mit diesen Werten ergibt sich als obere Grenze aus (I b)

$$N l f_1 < 2 \cdot 10^9.$$

Die untere Grenze läßt sich am besten aus Untersuchungen entnehmen, bei denen versucht wurde, bis zu möglichst geringen Konzentrationen vorzudringen. Solche liegen für die *D*-Linien in den Messungen von Gouy*** vor. Die Einheit, in denen dieser die Helligkeit i angibt, ist die Helligkeit einer Flamme mit der Linienabsorption 0,1, d. h. einer Flamme, welche das Licht einer gleichen Flamme um 10% schwächt. Aus der Diskussion der Gouyschen Messungen durch Ladenburg****, sowie aus der Untersuchung von Senftleben†, der gleichzeitig die Helligkeit im Gouyschen Maß und die magnetische Drehung der Polarisationsebene gemessen hat, läßt sich entnehmen, daß für eine Flamme mit $i = 1$ $N l (f_1 + f_2) = 2 \cdot 10^{10}$ nach Gouy und Ladenburg, bzw. $N l f_1 = 0{,}7 \cdot 10^{10}$ nach Senftleben ist, also übereinstimmend $N l f_1 = 7 \cdot 10^9$. Der kleinste Wert der Helligkeit, bis zu dem Gouy vorgedrungen ist, ist $i_1 = 0{,}05$. Dem würde entsprechen $N l f_1 = 3{,}5 \cdot 10^8$. Der kleinste Wert von $N l f_1$, der in der Untersuchung von Ornstein und van der Held†† erreicht ist, ist $7 \cdot 10^{10}$. Man wird also mit einiger Sicherheit den aus den Gouyschen Messungen folgenden Wert als untere Grenze annehmen dürfen, dann ergibt sich für die *D*-Linien als untere Grenze

$$N l f_1 > 3{,}5 \cdot 10^8.$$

Bei den *D*-Linien bleibt also ein nicht sehr großes Intervall, in dem beide Bedingungen erfüllt sind, und in der Tat ist bei Gouy der Wert 2 für das gemessene Intensitätsverhältnis bei den dünnsten Flammen innerhalb der Meßgenauigkeit gerade erreicht.

---

* R., speziell S. 7; R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926.
** Vgl. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 469, 1921.
*** G. L. Gouy, l. c.
**** L., speziell S. 775.
† H. Senftleben, Ann. d. Phys. **47**, 960, 1915.
†† L. S. Ornstein und E. F. M. v. d. Held, Ann. d. Phys. **85**, 953, 1928.

An beliebigen Linien lassen sich wahre Intensitätsverhältnisse in Flammen ohne Messung der Selbstabsorption nur messen, wenn die Grenzen einen etwa ebenso großen oder größeren Spielraum lassen wie bei den *D*-Linien, denn nur dann ist es möglich festzustellen, daß der Grenzwert des Intensitätsverhältnisses erreicht ist. Bei gleichzeitiger Messung der Selbstabsorption genügt es, wenn die Grenzen zusammenfallen. Die Breite der Linien variiert in engen Grenzen. Für leichte Atome wird sie etwas größer; für das leichteste in Frage kommende Atom, Li, wird $\delta = 3{,}5 \cdot 10^9$, für das schwerste, U, wird $\delta = 3{,}3 \cdot 10^8$. Die durch Druckverbreiterung bedingte Halbweite variiert für verschiedene Atome und Linien nur wenig, solange es sich nicht um Verbreiterung durch Starkeffekt oder Kopplungseffekt handelt. Bei den schwersten Atomen dürfte also die in Flammen vermutlich im wesentlichen durch Stoßdämpfung bedingte Halbweite der Druckverbreiterung etwa ebenso groß wie bei den *D*-Linien und also größer sein als δ. Die Halbweite, deren Größe nahezu unabhängig von der Art der Intensitätsverteilung ausschlaggebend für den Einfluß der Selbstabsorption ist, variiert also zwischen $3{,}5 \cdot 10^9$ bei den leichtesten Atomen und etwa $0{,}5 \cdot 10^9$ bei den schwersten Atomen. Dementsprechend wird die obere Grenze nur wenig von Element zu Element sich verändern; sie wird etwas günstiger als bei Natrium, d. h. größer für leichtere Elemente. Weiter ist auf die obere Grenze der Wert des zu messenden Intensitätsverhältnisses von Einfluß. Soweit es sich um Intensitätsverhältnisse der Linien eines Multipletts handelt, ist das Verhältnis der stärksten zur schwächsten Linie meist erheblich größer als 2*. Das gleiche gilt für den Vergleich verschiedener Glieder einer Serie. Die obere Grenze wird dadurch im allgemeinen kleiner, unter Umständen wesentlich, als bei den *D*-Linien des Na. Die untere Grenze hängt ab von $E_{\min}$ und J. Die *D*-Linien liegen in einem für subjektive Photometrie, deren sich Gouy bedient hat, sehr günstigen Spektralgebiet. Durch Anwendung der photographischen Photometrie könnte prinzipiell $E_{\min}$ beliebig gesenkt werden. Praktisch ist das wegen der dazu erforderlichen langen Belichtungszeiten nicht erreichbar. Vielmehr dürfte, wie z. B. für die *D*-Linien der Vergleich des kleinsten von Ornstein und van der Held bei photographischer Photometrie mit den kleinsten von Gouy bei subjektiver Photometrie erreichten Wert von Nlf_1 andeutet, im Gelb die subjektive Photometrie überlegen sein. Man wird annehmen dürfen, daß der Wert $E_{\min}$, der der Gouyschen Flamme

* Vgl. z. B. die Zusammenstellung der theoretisch zu erwartenden Intensitätsverhältnisse bei R. Frerichs, Handb. d. Phys. XXI, S. 440; speziell Tabelle 4, S. 450.

mit $i = 0{,}05$ entspricht, im ganzen Spektrum praktisch nicht wesentlich unterschritten werden kann. Von wesentlich größerem Einfluß auf die untere Grenze ist J. Nimmt man an, daß für den untersuchten Dampf die Gesetze der Temperaturstrahlung gelten, wie es für Alkalidämpfe in Bunsenflammen der Fall ist*, so ist J das von der Wellenlänge und der Temperatur der Flamme abhängige Emissionsvermögen des schwarzen Körpers. Setzt man $J_{\lambda = 5900}$ für die D-Linien bei 2000° abs., etwa der Temperatur der von Gouy benutzten Leuchtgasflamme gleich 1, so wird bei 2000° abs. $J_{\lambda = 9000} = 560$ und $J_{\lambda = 5000} = 0{,}048$, bei 2500° abs. $J_{\lambda = 5000} = 0{,}89$. Es wird also für Linien, die langwelliger als die D-Linien sind, die untere Grenze wesentlich kleiner, d. h. günstiger, dagegen für kurzwelligere Linien wesentlich ungünstiger. Durch Benutzung der Knallgasflamme, deren Temperatur etwa 2500° abs. ist, läßt sich bis etwa 5000 Å die gleiche untere Grenze wie für die D-Linien erreichen. Gegenüber dieser starken Wellenlängenabhängigkeit von J spielen die Variationsmöglichkeiten aller anderen Faktoren eine sehr geringfügige Rolle; höchstens in Ausnahmefällen können sie die Grenzen merklich in günstigem Sinne beeinflussen. Abgesehen von solchen Ausnahmefällen kann also geschlossen werden: Wahre Intensitätsverhältnisse von Absorptionslinien können in Flammen in Emission ohne Untersuchung der Selbstabsorption nur gemessen werden, wenn die Wellenlänge der zu vergleichenden Linien größer als etwa 5900 Å in der Bunsenflamme, größer als etwa 5000 Å in der Knallgasflamme ist. Die Grenzen rücken nach längeren Wellen, wenn das Intensitätsverhältnis größer als 2 ist, dagegen nach kürzeren Wellen, wenn es kleiner als 2 ist. Wird die Selbstabsorption gemessen und aus ihrem Verschwinden darauf geschlossen, daß das wahre Intensitätsverhältnis erreicht ist, so wird die Grenze in der Bunsenflamme etwa 5800 Å, in der Knallgasflamme etwa 4400 Å. Eine Bestätigung dieses Resultates der Abschätzung ergeben die sorgfältigen Messungen von Kohn und Jakob** an Dubletts der Alkalihauptserien in der Knallgasflamme. Dort wurde für das zweite Dublett der Cs-Hauptserie ($\lambda = 4555/4593$ Å) der wahre Wert des Intensitätsverhältnisses gerade erreicht, während bei dem zweiten Dublett der Rb-Hauptserie ($\lambda = 4202/4216$ Å) Messungen bei unmerklicher Selbstabsorption nicht möglich waren. Es soll aber noch

---

* H. Kohn, Ann. d. Phys. **44**, 749, 1914.

** H. Jakob, Naturwissensch. **13**, 906, 1925; Ann. d. Phys. **86**, 449, 1928; H. Kohn und H. Jakob, Phys. ZS. **27**, 819, 1926.

einmal ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die genannten Grenzen wesentlich durch die Empfindlichkeit der Meßmethode bedingt sind.

Elektrische Entladungen in verdünnten Gasen ergeben Linien mit Dopplerverteilung, wenn die Stromdichte und dadurch die Ionendichte nicht so groß ist, daß Verbreiterung durch Starkeffekt merklich wird. Die Halbweite der Dopplerverteilung ist jedenfalls der Größenordnung nach, unter Umständen, quantitativ durch die Temperatur des leuchtenden Gases gegeben, wie z. B. die Messungen von Michelson* und Fabry und Buisson** zeigen. Für die obere Grenze von Nlf_1, d. h. für die Gasdichte im Entladungsrohr, ergeben sich unter diesen Umatänden aus (I b) Werte, die im allgemeinen wegen der geringeren Temperatur und der dadurch bedingten kleineren Breite etwas niedriger sind als die oben für Flammen angegebenen. Während dadurch die obere Grenze etwas ungünstiger als in Flammen wird, scheint es zunächst, als ob die untere Grenze hier wesentlich herabgedrückt werden könnte, da durch Steigerung der Stromdichte in der Entladung sich wesentlich stärkere Anregung, d. h. größerer Wert von J, erreichen läßt als in der Flamme. In Wirklichkeit dürfte dies jedoch bei den kleinen erforderlichen Dichten nicht ohne erhebliche Schwierigkeiten möglich sein. Für diese letzte Annahme sprechen die Ergebnisse der Untersuchungen, die kürzlich Füchtbauer und Wolff*** am zweiten und dritten Dublett der Cs-Hauptserie ausgeführt haben. Dort wurde versucht, die Intensitätsverhältnisse dieser Dubletts zu bestimmen, indem die Dampfdichte im Entladungsrohr bis auf den kleinsten Betrag herabgesetzt wurde, bei dem mit Hilfe einer Glühkathode noch eine mit ausreichend hellem Leuchten verbundene Entladung erhalten werden konnte. Der kleinste erreichte Dampfdruck ist $7 \cdot 10^{-4}$ mm bei 100° C. Unter diesen Bedingungen kann die Intensitätsverteilung nur eine Dopplerverteilung sein****. Die Dopplerbreite ist für Cs bei 100° C $\delta = 2{,}5 \cdot 10^9$. Es muß aber wohl damit gerechnet werden, daß die Breite etwas größer als dieser Wert ist und vielleicht sogar mit den Entladungsbedingungen variiert. Für das zweite Dublett der Cs-Hauptserie ist das Verhältnis der Stärken $f_2/f_1 = 4{,}3$, wie sich in Übereinstimmung mit

---

* A. Michelson, Phil. Mag. **34**, 280, 1892.

** Ch. Fabry und H. Buisson, C. R. **154**, 1224, 1500, 1912.

*** Chr. Füchtbauer und H. W. Wolff, Ann. d. Phys. **3**, 359, 1929.

**** Selbst wenn alle Atome ionisiert werden, ergäbe sich nach Holtsmark (Ann. d. Phys. **43**, 1017, 1914; Phys. ZS. **25**, 73, 1914) erst eine mittlere Feldstärke des molekularen Feldes von 300 Volt/cm. Verbreiterung durch Starkeffekt kommt also nicht in Frage, zumal es sich um Hauptserienlinien mit extrem kleinem, quadratischem Starkeffekt handelt.

Messungen von Roschdestwenski*, Kohn und Jakob** aus einer gemeinsam mit W. Mühlenbruch*** durchgeführten Untersuchung ergibt. Mit diesen Werten ergibt sich aus (Ib) als obere Grenze

$$Nlf_1 < 1{,}4 \cdot 10^8.$$

Die Schichtdicke betrug bei den Messungen von Füchtbauer und Wolff 2 mm. Ferner ist*** $f_1 = 1/372$. Es ist zu berücksichtigen, daß jede der Linien des Dubletts aus zwei Feinstrukturkomponenten besteht, die nach den Messungen von Jackson**** etwa gleiche Intensität besitzen. Nimmt man dementsprechend an, daß die Stärke jeder Komponente der schwächeren Linie 1/744 ist, so ergibt sich

$$N < 5{,}2 \cdot 10^{11}$$

oder für den Dampfdruck

$$p < 2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}.$$

Der von Füchtbauer und Wolff bei einem Druck von $7 \cdot 10^{-4}$ mm für das Intensitätsverhältnis gefundene Wert 3,12 muß nach den hier mitgeteilten Überlegungen durch Selbstabsorption merklich verfälscht sein und ist dementsprechend in der Tat kleiner als der wahre Wert 4,3†. Die Stromdichte betrug bei dieser Untersuchung 20 bis 50 mA/cm². Um bei den zur Messung des wahren Intensitätsverhältnisses erforderlichen, etwa 35mal kleineren Dampfdruck arbeiten zu können, wäre wohl eine erheblich größere Stromdichte erforderlich. Danach dürfte die Messung wahrer Intensitätsverhältnisse in Entladungen in verdünnten Gasen zwar nicht ganz unmöglich, aber doch nur unter erheblichen Schwierigkeiten möglich sein, so daß es wohl rationeller sein dürfte, bei größeren Dichten und merklicher Selbstabsorption zu arbeiten, die Selbstabsorption zu messen und entsprechende Korrektionen anzubringen.

---

* D. Roschdestwenski, Transact. opt. Inst. Petrograd **2**, Nr. 13, S. 1—14, 1921.

** H. Kohn und H. Jakob, l. c.

*** Siehe die nachfolgende Mitteilung.

**** D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 432, 1928.

† Aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis 3,12 und dem wahren 4,3 und dem bekannten Wert von Nlf_1 läßt sich aus (1) und (3) durch graphische Integration der Wert von δ bestimmen. Es ergibt sich unter der Annahme gleicher Intensität der Feinstrukturkomponenten $\delta = 2{,}3 \cdot 10^9$. Berechnet man umgekehrt mit dem oben angenommenen Wert $\delta = 2{,}5 \cdot 10^9$ aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis 3,12 das wahre, so ergibt sich für dieses der Wert 4,1.

Auf den Lichtbogen unter Atmosphärendruck lassen sich die obigen Überlegungen nicht anwenden, weil hier sicher nicht das Leuchten homogener Schichten beobachtet wird. Wäre dies der Fall, so wäre es wegen der verhältnismäßig großen Breiten, die im Bogen zu erwarten sind, und der starken Emission im Bogen wohl möglich, bei so kleinen Dichten des zu untersuchenden Dampfes zu arbeiten, daß die Selbstabsorption unmerklich wird. Eine andere wesentliche Fehlerquelle, nämlich die Absorption der äußeren, kälteren Schichten des Bogens, ist damit aber noch nicht notwendig eliminiert. Die Größe der dadurch entstehenden Fehler läßt sich nicht sicher abschätzen. Infolgedessen muß es dahingestellt bleiben, wie weit im Bogen die Annäherung an die wahren Intensitätsverhältnisse getrieben werden kann, zumal es fraglich erscheint, ob nicht im Bogen das überlagerte kontinuierliche Spektrum ein Vordringen bis zu den erforderlichen geringen Linienintensitäten verhindert,

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten in den beiden ersten Dubletts der Hauptserie des Cäsiums*.

Von **R. Minkowski** und **W. Mühlenbruch** in Hamburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. April 1930.)

Aus Messungen der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in der Nähe der Linien ergibt sich für das Verhältnis der Stärken der Linien im ersten Dublett der Cs-Hauptserie $2{,}1 \pm 0{,}2$ und für das im zweiten Dublett $4{,}27 \pm 0{,}12$. Das Verhältnis der Gesamtstärke des ersten Dubletts zu der des zweiten ist 69 ± 10. Die Absolutwerte der Stärken sind $f_{1S-2P_{1/2}} = 0{,}32$; $f_{1S-2P_{3/2}} = 0{,}66$; $f_{1S-3P_{1/2}} = 0{,}00269$; $f_{1S-3P_{3/2}} = 0{,}0115$. Für die Verdampfungswärme des Cs-Dampfes ergibt sich im Temperaturbereich von 455 bis 589° abs. $(18200 - 2{,}86\,T)$ cal.

Das Ziel dieser Untersuchung war in erster Linie die Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten in der Hauptserie des Cäsiums. Gleichzeitig sollte die Frage geklärt werden, ob etwa die Abweichungen der Intensitätsverhältnisse der Dublettkomponenten in der Hauptserie von Cs vom Werte 2 : 1 entsprechend einer verschiedentlich ausgesprochenen Vermutung darauf zurückzuführen seien, daß die Intensitätsverhältnisse durch Zusammenstöße beeinflußt werden. Nach Abschluß der Messungen wurde das Problem der vom Wert 2 : 1 abweichenden Intensitätsverhältnisse von Fermi** gelöst, der zeigen konnte, daß eine quantenmechanische Behandlung nicht auf den konstanten Wert 2 : 1, sondern auf von der Hauptquantenzahl des P-Terms abhängige Werte führt.

Entsprechend den Zielen der Untersuchung kam nur eine Methode in Frage, die es gestattet, Messungen an gesättigtem Dampf im Vakuum auszuführen. Wir haben die bewährte Messung der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in der Nähe der Absorptionslinie gewählt***. Diese gestattet bei bekannter Aufspaltung und Intensität der Zeemankomponenten die Bestimmung des Produktes aus der Anzahl N_i der Atome pro Kubikzentimeter im unteren Zustand der Linie und der Stärke f_{ik} der Linie. Wird

---

* Ein Teil der Resultate ist auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen in Kiel im Juli 1928 vorgetragen worden.

** E. Fermi, ZS. f. Phys. **59**, 680, 1930.

*** Siehe z. B. H. Senftleben, Ann. d. Phys. **47**, 949, 1915; R. Minkowski, ebenda **66**, 206, 1927 (dort ältere Literatur); Diss. Breslau 1921; W. Kuhn, Math.-physik. Mitt. d. Kopenhagener Akad. VII, Nr. 12, 1926; J. Weiler, Ann. d. Phys. **3**, 361, 1929.

mit g_i bzw. g_k das statistische Gewicht des unteren Zustandes i bzw. des oberen k, weiter mit $\tau_{ik} = \frac{3\,m\,c^3}{8\pi^2\,e^2\,\nu_{ik}^2}$ die Abklingungszeit der Energie eines klassischen Oszillators mit der Schwingungszahl ν_{ik} der Linie und schließlich mit A_i^k die Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit für die spontanen Übergänge vom Zustand k in den Zustand i bezeichnet, so ist*

$$f_{ik} = \frac{g_k}{g_i} A_i^k \frac{\tau_{ik}}{3}.$$

Mit sehr weitgehender Annäherung** ist N_i gleich der Gesamtzahl N der Atome pro Kubikzentimeter. Ist diese bekannt, so kann die Stärke, d. h. auch die Übergangswahrscheinlichkeit, berechnet werden***.

Die Versuchsanordnung glich im wesentlichen der von Minkowski**** bei den analogen Messungen am Natrium benutzten. Die Messungen der Drehung erfolgten mit der Savartschen Platte†, die nach den Untersuchungen von Senftleben und Minkowski weitgehend vom Auflösungsvermögen des benutzten Spektrographen unabhängige Werte ergibt. Die Savartsche Platte liefert zwischen zwei Nicolschen Prismen ein System von Interferenzstreifen, die beim Drehen des Polarisators bei vier um 90° auseinanderliegenden Stellungen („Nullstellung") verschwinden und bei weiterer Drehung um eine halbe Streifenbreite verschoben wieder auftreten. Dreht man den Polarisator um den Winkel $-\chi$ aus der Nullstellung, so erhält man im spektralzerlegten Licht an der Stelle des Spektrums, an der die Drehung $+\chi$ beträgt, eine Versetzungsstelle der Streifen. Gemessen wird der Abstand der Versetzungsstelle vom Linienschwerpunkt. Zur spektralen Zerlegung wurde ein Steinheilscher Dreiprismenspektrograph oder ein Plangitter in Autokollimationsaufstellung benutzt. Vorläufige Messungen mit dem Prismenspektrographen am zweiten Dublett ergaben eine starke Druckabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses seiner Komponenten. Dabei zeigte Variation der Spaltbreite und Herabsetzung der Auflösung durch Abblenden des Kameraobjektivs Unabhängigkeit der Werte vom Auflösungsvermögen, wie dies nach den oben genannten Untersuchungen zu erwarten war. Trotzdem ergaben Messungen mit dem Gitter konstante Werte des Intensitätsverhältnisses. Die nachträgliche

* R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921; R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwissensch. **11**, 584, 1923.

** R. Ladenburg, l. c. S. 466.

*** R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.

**** R. Minkowski, Ann. d. Phys. **66**, 206, 1921.

† R. Ladenburg, ebenda **38**, 249, 1912; H. Senftleben, l. c.; R. Minkowski, l. c.

photometrische Auswertung* der Aufnahmen mit dem Glasspektrographen ergab vollständige Übereinstimmung mit den Werten, die mit dem Gitter erhalten waren. Dadurch wird erneut die Unabhängigkeit der Resultate vom Auflösungsvermögen bewiesen. Es kann nur die verschiedene Lineardispersion zur Erklärung der Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der visuellen Ausmessung der Aufnahmen mit dem Prismenspektrographen einerseits und dem Gitterspektrographen andererseits herangezogen werden. Es muß wohl angenommen werden, daß bei der visuellen Ausmessung Kontrasterscheinungen** zu falschen Resultaten führen können. Der Fehler liegt in dem Sinne, daß zu große Werte des Abstandes gemessen werden, und wird um so größer, je kleiner der Abstand wird, wie dies beim Mitspielen von Kontrastwirkungen zu erwarten ist. Er wird also bei der schwächeren Linie stärker und wird mit abnehmender Dampfdichte, die zugleich abnehmenden Abstand bedeutet, größer. Dadurch wurde bei den Aufnahmen mit der kleineren Lineardispersion eine Druckabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses vorgetäuscht. Bei den Messungen von Senftleben und Minkowski waren die Linearabstände stets so groß, daß die Resultate vollständig unbeeinflußt von diesem Fehler sind. Das gleiche gilt für die hier mitgeteilten Werte, die außerdem durch photometrische Ausmessung einzelner Platten kontrolliert sind.

Ergebnisse. In der Tabelle sind die Resultate der Messungen am ersten Dublett $\lambda = 8943{,}6$ Å ($1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2}$, im folgenden als „$\alpha_1$" bezeichnet), $\lambda = 8521{,}2$ Å ($1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{3/2}$, „$\alpha_2$") und am zweiten Dublett $\lambda = 4593{,}3$ Å ($1\,^2S_{1/2} - 3\,^2P_{1/2}$, „$\beta_1$"), $\lambda = 4555{,}4$ Å ($1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{3/2}$, „$\beta_2$") eingetragen. Angegeben ist die absolute Temperatur T, die Werte von

$$\varrho_i = \frac{4\pi\varepsilon^2}{m} N f_i$$

sowie die Intensitätsverhältnisse

$$\frac{\varrho_{\alpha_2}}{\varrho_{\alpha_1}} = \frac{f_{\alpha_2}}{f_{\alpha_1}} \quad \text{und} \quad \frac{\varrho_{\beta_2}}{\varrho_{\beta_1}} = \frac{f_{\beta_2}}{f_{\beta_1}}.$$

Die Messungen am ersten Dublett sind nur als vorläufige zu betrachten, deren Genauigkeit im wesentlichen dadurch beeinträchtigt ist, daß für die erforderlichen langen Belichtungszeiten das Gitter nicht genügend gegen Temperaturschwankungen geschützt war. Von einer Fortführung der Messungen am ersten Dublett wurde abgesehen, da die im Gange befindlichen Präzisionsmessungen des an diesen Linien aufgefundenen para-

* Vgl. R. Minkowski, Diss. Breslau 1921; W. Kuhn, l. c.
** Vgl. A. Kühl, Phys. ZS. **29**, 1, 1928.

T	$\varrho_{\alpha_1} \cdot 10^{23}$	$\varrho_{\alpha_2} \cdot 10^{23}$	$\varrho_{\alpha_2}/\varrho_{\alpha_1}$	$\varrho_{\beta_1} \cdot 10^{23}$	$\varrho_{\beta_2} \cdot 10^{23}$	$\varrho_{\beta_2}/\varrho_{\beta_1}$
374,2	—	0,450	—	—	—	—
374,3	—	0,408	—	—	—	—
422,1	—	3,47	—	—	—	—
455,2	—	—	—	0,065	0,294	4,52
461,0	8,5	18,2	2,14	—	—	—
479,9	—	—	—	0,181	0,764	4,23
492,0	—	—	—	0,264	1,06	4,02
502,8	—	—	—	0,372	1,55	4,18
510,9	45	91,3	2,04	—	—	—
514,5	—	—	—	0,474	2,03	4,29
517,3	—	—	—	0,568	2,41	4,24
531,0	—	—	—	0,772	3,39	4,39
531,3	—	—	—	0,804	3,62	4,51
541,4	—	—	—	1,08	4,59	4,14
541,4	—	—	—	1,15	4,86	4,23
547,9	—	—	—	1,31	5,38	4,12
557,8	176	377	2,14	—	—	—
580,0	—	—	—	2,71	10,9	4,04
585,0	414	860	2,08	3,21	13,6	4,26
585,0	—	—	—	3,33	14,1	4,22
585,0	—	—	—	3,38	14,5	4,28
587,0	—	—	—	3,32	14,6	4,40
587,4	—	—	—	3,48	15,2	4,37
588,3	—	—	—	3,56	14,5	4,08
588,5	—	—	—	3,52	15,2	4,32
588,5	—	—	—	3,45	15,5	4,47
592,4	—	1085	—	—	—	—

magnetischen Effektes* ohnehin zu wesentlich genaueren Resultaten führen werden als die, welche mit der hier benutzten Apparatur hätten erhalten werden können. Die Messungen am zweiten Dublett genügen innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa 5% in ϱ den Gleichungen

$$\log \varrho_{\beta_2} = -\frac{3649}{T} - \log T + 33{,}15,$$

$$\log \varrho_{\beta_1} = -\frac{3649}{T} - \log T + 32{,}52.$$

Die Genauigkeit des Faktors von $1/T$ ist 2 bis 3%, die der additiven Konstanten etwa zwei Einheiten der letzten Dezimale. Unabhängig vom Druck ist das Verhältnis

$$\frac{\varrho_{\beta_2}}{\varrho_{\beta_1}} = \frac{f_{\beta_2}}{f_{\beta_1}} = 4{,}27 \pm 0{,}12.$$

Weiter ist das Verhältnis

$$\frac{\varrho_{\alpha_2}}{\varrho_{\alpha_1}} = \frac{f_{\alpha_2}}{f_{\alpha_1}} = 2{,}1 \pm 0{,}2.$$

* R. Minkowski, Naturwissensch. **17**, 567, 1927.

Wir möchten für dieses Verhältnis in Anbetracht des provisorischen Charakters der Messungen einen Fehler von 10% zulassen, obwohl die vier gemessenen Werte wesentlich bessere Übereinstimmung zeigen. Durch Vergleich der Messungen von ϱ_{α_2} mit den Werten für ϱ_{β_1}, die sich aus den obigen Gleichungen ergeben, und unter Benutzung des Wertes 2,1 für das Verhältnis $f_{\alpha_2}/f_{\alpha_1}$ ergibt sich

$$f_{\alpha_2} : f_{\alpha_1} : f_{\beta_2} : f_{\beta_1} = 1 : \frac{1}{2{,}1} : \frac{1}{58} : \frac{1}{248}.$$

Für das Verhältnis der Gesamtstärke des ersten Dubletts zu der des zweiten ergibt sich

$$\frac{f_\alpha}{f_\beta} = \frac{f_{\alpha_1} + f_{\alpha_2}}{f_{\beta_1} + f_{\beta_2}} = 69 \pm 10.$$

Diese Werte stehen mit den Ergebnissen früherer Messungen und mit den nach Fermi folgenden theoretischen Werten in bester Übereinstimmung*.

Vergleich mit den Dampfdruckmessungen. Für den Dampfdruck gilt die integrierte Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$\log p = -\frac{l'_0}{4{,}573\,T} - \frac{(\overline{C}_k - C)}{R} \log T + B.$$

Dabei ist angenommen, daß die Verdampfungswärme l im betrachteten Temperaturintervall darstellbar ist durch die lineare Funktion

$$l = l'_0 - (\overline{C}_k - C)\,T.$$

$\overline{C}_k$ ist die in dem Temperaturintervall als konstant angenommene spezifische Wärme des Kondensats.

Für $\overline{C}_k$ ergibt die einzige an flüssigem Cs vorliegende Messung von Rengade** bei 50° C den Wert 7,80. Wir werden im folgenden mit diesem Wert für die konstant angenommene spezifische Wärme rechnen. $C = 4{,}965$ ist die spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Druck. Es wird also $\frac{\overline{C}_k - C}{R} = 1{,}429$. Zum Vergleich der optischen mit den Dampfdruckmessungen bildet man zweckmäßig den fiktiven Dampfdruck

$$\mathfrak{p}_i = f_i \cdot p = f_i \cdot \frac{N \cdot T \cdot 760}{N_0 \cdot 273}.$$

Dann gilt

$$\log (\mathfrak{p}_i T^{1{,}429}) = -\frac{l'_0}{4{,}573\,T} + B + \log f_i.$$

* Vgl. den voraussichtlich in der Physikalischen Zeitschrift erscheinenden Bericht von Minkowski und Wolfsohn.

** E. Rengade, C. R. **156**, 1897, 1913.

In der Figur sind die aus unseren Messungen folgenden Werte von $\log(p_i T^{1,429})$ als Funktion von $1/T$ eingetragen. Für das zweite Dublett ergeben sich die ausgezogenen Geraden; diese entsprechen den nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Formeln

$$\log(p_{\beta_2} T^{1,429}) = -\frac{3977}{T} + 9{,}17,$$

$$\log(p_{\beta_1} T^{1,429}) = -\frac{3977}{T} + 8{,}54.$$

Unter Berücksichtigung der oben angegebenen Intensitätsverhältnisse ergeben sich daraus für das erste Dublett die punktiert eingezeichneten Geraden

$$\log(p_{\alpha_2} T^{1,429}) = -\frac{3977}{T} + 10{,}93,$$

$$\log(p_{\alpha_1} T^{1,429}) = -\frac{3977}{T} + 10{,}61,$$

denen die gemessenen Werte innerhalb der geringeren Meßgenauigkeit folgen, die für diese Linien erreicht ist. Der Wert von $\log(p_{\beta_1} T^{1,429})$, welcher dem aus Absorptionsmessungen von Füchtbauer und Hofmann* bei einem Stickstoffdruck von 1600 mm Hg und bei 148,9° C bestimmten Wert von $N f_{\beta_1} = 4{,}03 \cdot 10^{11}$ entspricht, ist in der Figur als △ eingetragen. Der Wert ist 30% niedriger als der extrapolierten Geraden entspricht. Die Abweichung dürfte zum Teil auf die Abhängigkeit der Gesamtabsorption vom Druck** zurückzuführen und im übrigen der verhältnismäßig geringen Genauigkeit dieser ersten Absorptionsmessungen zuzuschreiben sein.

In Fig. 1 sind weiter die aus Dampfdruckmessungen folgenden Werte von $\log(p T^{1,429})$ angegeben. Die Messungen von Kröner*** und Hackspill**** bei hohen Dampfdrucken stimmen innerhalb ihrer Fehlergrenzen gut miteinander überein; sie dürften beide durch systematische Fehler, welche den benutzten Meßmethoden anhaften, bei den niedrigsten Temperaturen relativ zu kleine Werte ergeben haben. Die Dampfdruckangaben von Langmuir und Kingdon† beruhen auf der Messung des positiven Ionenstromes, der von einem glühenden Wolframdraht in gesättigtem Cs-Dampf

---

* Ch. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.
** Ch. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, ebenda **71**, 204, 1923.
*** A. Kröner, ebenda **40**, 443, 1913.
**** L. Hackspill, C. R. **154**, 877, 1912.
† I. Langmuir und K. H. Kingdon, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 61, 1925.

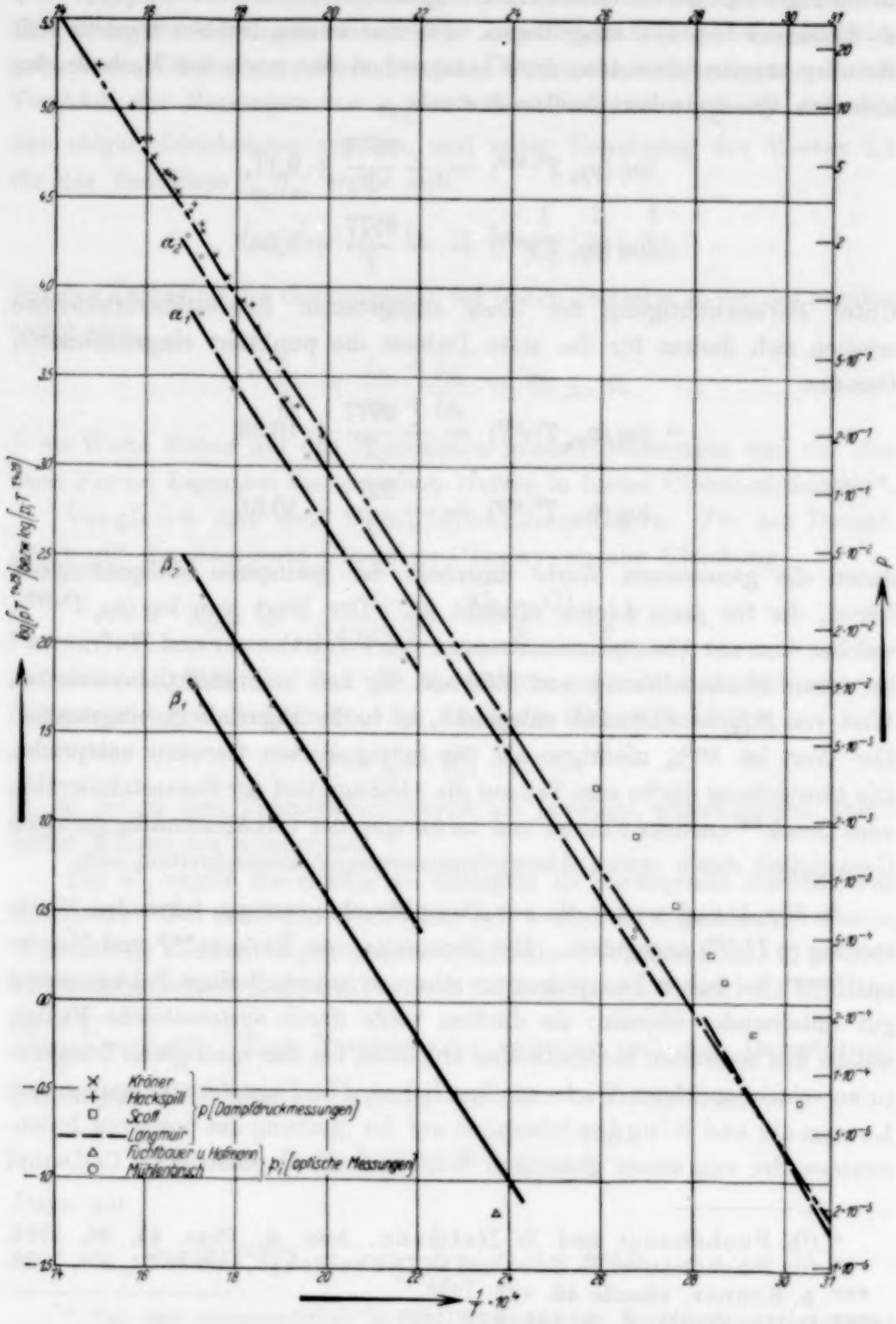

α_2
α_1
β_2
β_1
Kröner
Hackspill
Scott
Langmuir
Fuchtbauer u. Hofmann
Mühlenbruch
p [Dampfdruckmessungen]
p_1 [optische Messungen]
$\frac{1}{T} \cdot 10^4$
p

Fig. 1.

ausgeht; unter der Annahme, daß jedes Cs-Atom nach dem Auftreffen auf den Glühdraht diesen als Ion verläßt, läßt sich der Dampfdruck berechnen. Über die Genauigkeit der Methode und der Messungen läßt sich kaum urteilen, da Langmuir und Kingdon nur eine Dampfdruckformel für den Bereich von 0 bis 80° C und keine Einzelwerte angegeben haben. Messungen von Ives* mit der gleichen Methode und in gleichem Temperaturintervall zeigen außerordentlich starke Streuungen. Die Messungen von Langmuir und Kingdon bei kleinen Dampfdrucken ergeben größere Werte als eine Extrapolation aus den Messungen von Kröner und Hackspill. Diese Extrapolation ist jedoch nicht erlaubt. Es ist vielmehr nicht möglich, den Verlauf des Dampfdruckes in dem ganzen Temperaturbereich von 670° abs. bis 273° abs. durch eine Formel des benutzten Typus mit konstant angenommenem Wert von $\overline{C}_k$ wiederzugeben, da die Langmuirschen Messungen sich über den Schmelzpunkt des Cs hinweg erstrecken. Die Abweichung, die sich bei der Extrapolation ergibt, liegt in dem Sinne, der zu erwarten ist, da die Dampfdruckkurve der festen Substanz steiler ansteigt als die der flüssigen Substanz. Prinzipiell könnte außerdem ein Teil der Abweichung durch Assoziation eines merklichen Teiles der Atome zu Molekülen bedingt sein (vgl. unten S. 206). Die Messungen von Scott** mit dem Quarzfadenmanometer dürften durch Restgasdruck verfälschte Werte ergeben haben***, die viel zu hoch sind.

Infolge der offenbar geringen Genauigkeit der Dampfdruckmessungen ist der Vergleich mit den optischen Messungen und die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten außerordentlich erschwert. Vor der Durchführung des Vergleichs ist außerdem noch die Frage zu diskutieren, wie groß der Prozentsatz mehratomiger Moleküle im Cs-Dampf ist, deren Vorhandensein durch das Auftreten der von Mc Lennan und Ainslie**** bei 7600 Å und von Walter und Barratt† bei 6300 Å gefundenen Absorptionsbanden bewiesen wird.

Auffällig ist zunächst, daß die Dampfdruckmessungen ein steileres Gefälle der Dampfdruckgeraden in Fig. 1 erwarten lassen, als sich aus den optischen Messungen ergibt. Das könnte darauf hindeuten, daß Cs-Dampf

---

* H. E. Ives, Journ. Frankl. Inst. **201**, 47, 1926.

** A. Scott, Phil. Mag. **47**, 32, 1924.

*** Vgl. z. B. die Diskussion der Dampfdruckdaten durch H. Rowe, Phil. Mag. **3**, 534, 1926.

**** J. C. McLennan und D. S. Ainslie, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 304, 1923.

† J. M. Walter und S. Barratt, ebenda **119**, 257, 1928.

einen erheblichen Prozentsatz von Molekülen aufweist. Eine solche Annahme würde auch eine Abweichung zwischen Werten von Hackspill und Kröner und den Ergebnissen der Langmuirschen Messungen erklären. Bei den letzten wurde mindestens ein Teil der Moleküle zwei Ionen liefern, so daß sich ein zu großer Dampfdruck ergäbe. Die Genauigkeit der Dampfdruckmessungen ist aber jedenfalls nicht ausreichend, um aus dem erwähnten geringen Unterschied des Gefälles der Dampfdruckgeraden auf die Anwesenheit eines erheblichen Prozentsatzes von Molekülen schließen zu können. Das geht schon daraus hervor, daß die in der Figur strichpunktiert eingezeichnete, den optischen Dampfdruckgeraden parallele Kurve

$$\log (p\, T^{1{,}429} = -\frac{3977}{T} + 11{,}11$$

sich bei hohen Dampfdrucken den Messungen von Kröner und Hackspill noch ausreichend anpaßt und bei niedrigen Dampfdrucken die Werte von Langmuir und Kingdon trifft. Die systematischen Abweichungen von diesen letzten Werten sind, wie oben erwähnt, zu erwarten und auf die Unzulänglichkeit der Dampfdruckformel zurückzuführen, die durch die Unsicherheit der spezifischen Wärme bedingt ist. Daß eine Extrapolation der Formel auf den Siedepunkt $T = 943^0$ abs. einen Druck von 442 mm statt 760 mm ergibt, kann als Anzeichen für eine schwache Abnahme der spezifischen Wärme des flüssigen Cs mit steigender Temperatur gedeutet werden und ist also auch kein Beweis für einen erheblichen Prozentsatz von Molekülen.

Wir haben deshalb durch Vergleichen der Intensität des Bandenspektrums im gesättigten und im überhitzten Cs-Dampf versucht, die Größenordnung der Dissoziationswärme der Moleküle und mit dieser den Dissoziationsgrad abzuschätzen. Zu diesem Zwecke wurde ein Absorptionsgefäß benutzt, das in einem Ansatzrohr etwas Cs enthielt. Das Absorptionsgefäß und das Ansatzrohr befanden sich in zwei getrennten Öfen, so daß die Temperaturen des Absorptionsgefäßes und des Ansatzrohres unabhängig voneinander variiert werden konnten. Es wurde nun zuerst eine Reihe von Aufnahmen des Bandenspektrums im gesättigten Dampf, bei denen sich Rohr und Ansatz auf gleicher Temperatur befanden, und weiter einige Reihen von Aufnahmen im überhitzten Dampf gemacht, bei denen die Temperatur des Ansatzes konstant gehalten und die Temperatur des Rohres in Stufen von etwa 50^0 gesteigert wurde. Ist nun im gesättigten Dampf bei der Temperatur T_s und dem entsprechenden, aus den Dampfdruckmessungen zu entnehmenden Druck p_s das Bandenspektrum ebenso intensiv

wie im überhitzten Dampf bei der Temperatur T' und dem aus der Temperatur des Ansatzes folgenden Druck p', so ist die Konzentration der Moleküle c_2 in beiden Fällen gleich groß. Bezeichnet man weiter mit c_1 bzw. c_1' die Konzentration der Atome in beiden Fällen, so wird die Gleichgewichtskonstante $K_c = c_2/c_1^2$ bzw. $K_c' = c_2/c_1'^2$, wenn man die nach Analogie mit Li, Na und K naheliegende Annahme macht, daß es sich um Moleküle Cs_2 handelt. Dann ergibt die Clausius-Clapeyronsche Gleichung für die Dissoziationswärme

$$D = R T^2 \frac{d \ln K_c}{d T}$$

oder

$$D = \frac{R T_s T' (\ln K_c' - \ln K_c)}{T' - T_s}.$$

Dabei ist

$$\ln K_c' - \ln K_c = 2 \ln \frac{c_1'}{c_1}.$$

Nimmt man an, was durch das Resultat der Abschätzungen gerechtfertigt wird, daß die Konzentration der Moleküle klein ist gegenüber der der Atome, so kann näherungsweise der unbekannte Partialdruck der Atome durch den bekannten Gesamtdruck ersetzt und die Dissoziationswärme berechnet werden. Wir haben auf diesem Wege Werte zwischen 1000 und 6000 cal erhalten. Die große Streuung dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die benutzten Temperaturstufen relativ groß waren und der Intensitätsvergleich lediglich auf Schätzung beruht. Von genauen Messungen wurde abgesehen, da für den vorliegenden Zweck die Kenntnis der Größenordnung genügt. Zur Abschätzung des Dissoziationsgrades kann man sich der von Gibson und Heitler* abgeleiteten Formel für die Gleichgewichtskonstante

$$\log K_p = \log \frac{p_1^2}{p_2} = -\frac{D}{4{,}573} \cdot \frac{1}{T} + \frac{3}{2} \log \left(\frac{\pi m k T}{h^2} \right) - \log \frac{8 \pi^2 J}{h^2} + \log \left(1 - e^{-\frac{h c}{k} \frac{\omega_0}{T}} \right) + \log 2 + 2 \log g_E$$

bedienen, in der J das Trägheitsmoment der Moleküle im Normalzustand, ω_0 die Wellenzahl der Grundschwingungen der Kerne bedeuten. Das statistische Gewicht g_E des Atoms im Normalzustand ist 2. J und ω_0 sind nicht bekannt. Die Untersuchungen von McLennan** und Walter

* G. E. Gibson und W. Heitler, ZS. f. Phys. **49**, 471, 1928.

** J. C. McLennan und D. S. Ainslie, l. c.

und Barratt* über das Bandenspektrum zeigen eine Frequenzdifferenz von etwa 50 cm^{-1}, die etwa die für ω_0 zu erwartende Größe hat**. Wir haben zur Abschätzung diesen Wert für ω_0 und den Wert 6000 cal für D benutzt und für J den Wert 10^{-37} g cm^2 gesetzt***; dieser Wert dürfte eher zu groß sein, also einen zu kleinen Dissoziationsgrad ergeben. Mit diesen Werten ergibt sich für $T = 600^0$ abs. $K_p = 6{,}3 \cdot 10^7$. Wenn man wieder den Dampfdruck p_1 der Atome durch den Gesamtdampfdruck p ersetzt, der bei 600^0 abs. 3,6 mm beträgt, so ergibt sich $p_2 : p_1 = 9 \cdot 10^{-5}$; $p_2 = 3 \cdot 10^{-4}$ mm. Die gleiche Größenordnung ergibt sich mit der bekannten Nernstschen Näherungsformel. Daß bei 600^0 abs. das Bandenspektrum bereits sehr intensiv ist, ist kein stichhaltiges Argument dafür, daß der Prozentsatz der Moleküle wesentlich größer ist, als aus der Abschätzung hervorgeht; es könnten ebensogut die Übergangswahrscheinlichkeiten im Bandenspektrum relativ große Werte aufweisen. Wir glauben deshalb trotz der Unsicherheit der Abschätzung, die das Verhältnis $p_2 : p_1$ kaum genauer als auf 1 bis 2 Zehnerpotenzen ergeben dürfte, schließen zu dürfen, daß jedenfalls kein erheblicher Prozentsatz von Molekülen vorhanden ist und werden deshalb so rechnen, als ob Cs-Dampf einatomig sei.

Dann ergeben die auf S. 203 angegebenen Dampfdruckformeln die reduzierte Verdampfungswärme $l_0' = 18200$ cal. Die direkten Dampfdruckmessungen sind wegen ihrer offenbaren Ungenauigkeit zur Berechnung der Verdampfungswärme nicht herangezogen worden. Im Bereich der Messungen am zweiten Dublett, aus denen die Dampfdruckformeln abgeleitet sind, zwischen 455 und 589^0 abs., hat die Verdampfungswärme den Wert $l = 18200 - 2{,}86\,T$. Die zu einer Reduktion auf den absoluten Nullpunkt erforderlichen thermischen Daten fehlen.

Die Bestimmung der Absolutwerte der Stärken stößt wegen der vermutlich auf die Ungenauigkeit der direkten Dampfdruckmessungen zurückzuführenden systematischen Abweichungen zwischen dem Verlauf der optisch und der direkt gemessenen Dampfdrucke p und p auf Schwierigkeiten. Nimmt man die in Fig. 1 strichpunktiert eingezeichnete Gerade

$$\log (p\,T^{1{,}429}) = -\frac{3977}{T} + 11{,}11$$

---

* J. M. Walter und S. Barratt, l. c.

** ω_0 ist bei Li_2 347,5 cm^{-1}, Na_2 157,7 cm^{-1}, K_2 91,5 cm^{-1}. (Vgl. die Zusammenstellung bei R. Mecke, Handb. d. Phys. XXI, S. 547.)

*** Für J_2 ist $J = 7{,}4 \cdot 10^{-38}$, für Na_2 $1{,}80 \cdot 10^{-38}$ und für K_2 $1{,}84 \cdot 10^{-38}$ (vgl. R. Mecke, l. c.).

als Dampfdruckkurve im Temperaturbereich der optischen Messungen zwischen 455 und 589° abs. an (vgl. S. 206), so ergeben sich für die Stärken der Linien die Werte

$$f_{\alpha_1} = 0{,}32,$$
$$f_{\alpha_2} = 0{,}66,$$
$$f_{\beta_1} = 0{,}00269,$$
$$f_{\beta_2} = 0{,}0115.$$

Der Fehler dieser Werte, der allein durch die Ungenauigkeit der Dampfdruckmessungen entsteht, beträgt etwa $\pm 10\%$; dazu treten noch die Fehler aus den optischen Messungen. Die Summe der f-Werte ist jedenfalls von 1 nicht wesentlich verschieden.

Der Glasspektrograph und der benutzte Elektromagnet sind von der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellt, der auch hier bestens gedankt sei.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.)

Röntgenuntersuchungen an der Legierung AuCu.

Von **K. Ohshima** und **G. Sachs** in Berlin-Dahlem.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 17. April 1930.)

Präzisionsaufnahmen an feinkristallinen Proben und Drehaufnahmen an einzelnen Kristallen. — Gitterkonstanten. — Erhaltung der Orientierung bei der Umwandlung. — Umwandlung und Umordnung der Atome. — Unterdrückung der Umwandlung durch Abschrecken und Auslösung durch Anlassen.

Kupfer und Gold bilden bei hohen Temperaturen eine lückenlose Mischkristallreihe mit regulär-flächenzentriertem Gitter. Unterhalb 400° zerfallen die Mischkristalle innerhalb eines weiten Konzentrationsbereichs unter Bildung von zwei Kristallarten, welche als Verbindungen AuCu und $AuCu_3$ angesprochen werden können*. Beide Kristallarten weisen eine geordnete Atomverteilung auf, AuCu nimmt ein tetragonal-flächenzentriertes Gitter an, $AuCu_3$ behält das kubisch-flächenzentrierte**.

Durch Abschrecken kann der Zerfall der Mischkristalle unterdrückt und durch Anlassen ausgelöst werden. Geschieht die Umwandlung auf diesem Umwege, so ist sie bei AuCu in den ersten Stadien mit starken Vergütungseffekten verbunden, über die an anderer Stelle berichtet wird***. Über $AuCu_3$ liegen noch keine eingehenderen Versuche vor; eine Vergütung scheint hier jedoch mit der Umwandlung nicht verbunden zu sein.

Um über das Wesen dieser eigentümlichen Umwandlungen einigen Aufschluß zu erhalten, wurden zunächst an der Legierung AuCu Röntgenuntersuchungen verschiedener Art durchgeführt****. Diese Kristallart bietet auch ein besonderes Interesse dadurch, daß ihre Umwandlung in manchen Zügen der α-γ-Umwandlung des Eisens ähnlich ist.

---

* N. Kurnakow, S. Zemczuzny und M. Zasedatelev, Journ. Inst. Metals **15**, 305—332, 1916, I; W. Weber, Diss. Stuttgart 1927.

** C. H. Johansson und J. O. Linde, Ann. d. Phys. (4) **78**, 439—460, 1925; **82**, 449—478, 1927; W. Gorsky, ZS. f. Phys. **50**, 64—81, 1928; M. Le Blanc, K. Richter und E. Schiebold, Ann. d. Phys. (4) **86**, 929—1005, 1928.

*** Vgl. L. Nowack, ZS. f. Metallkde. **22**, 100, 1930.

**** Die Zusammensetzung der untersuchten Legierung war 75,2 Gew.-% Au, 24,8 Gew.-% Cu, bzw. 49,3 Atom-% Au, 50,7 Atom-% Cu. Herrn Dr. Nowack von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt sind wir für die Überlassung zu Dank verpflichtet.

1. Die Gitterkonstante der kubischen Phase wurde aus sieben Debyeaufnahmen von 600° abgeschreckter und angelassener Drähte der Legierung im Mittel zu $a = 3{,}86$ Å ermittelt. Ferner wurden Stäbe von 5 mm Durchmesser im Vakuum abgeschreckt und nach dem kürzlich angegebenen Präzisionsverfahren* ihre Gitterkonstanten bestimmt (vgl. Fig. 17). Der aus drei Aufnahmen übereinstimmend festgestellte Wert von $a = 3{,}866$ Å deckt sich mit der Angabe von van Arkel**.

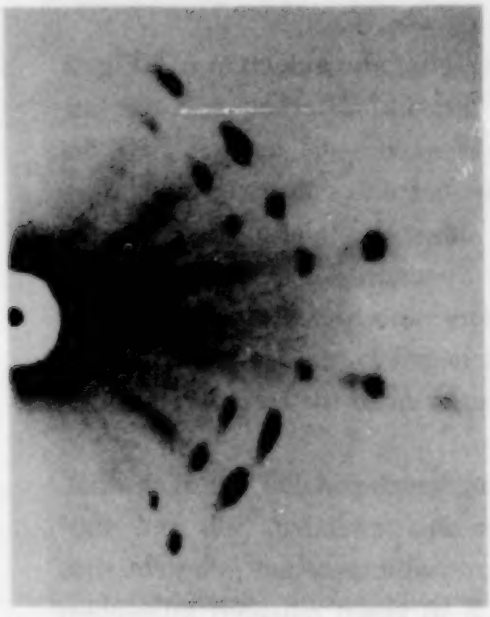


Fig. 1.
Drehaufnahme des Kristallstabes I, unbehandelt.

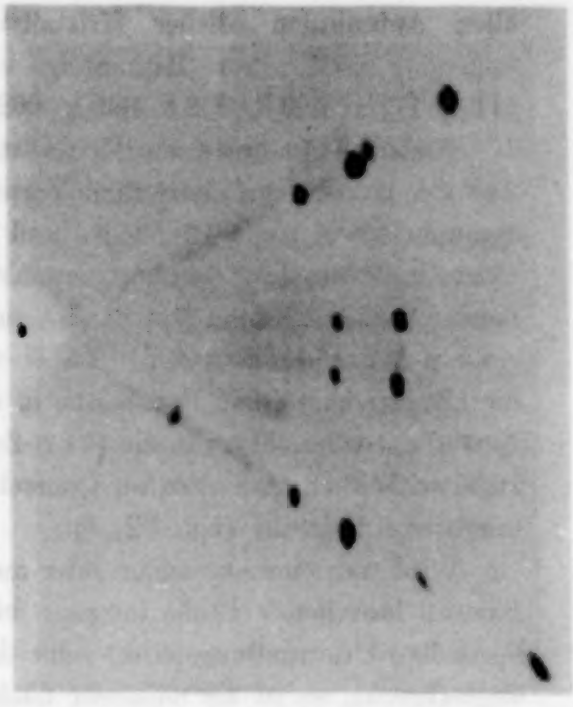


Fig. 2.
Kristallstab II, unbehandelt.

Die tetragonale Phase ergab nach vier Debyeaufnahmen an Drähten der Legierung, die abgeschreckt und auf 300 bis 350° angelassen wurden, die Gitterkonstanten $a = 3{,}95$ Å, $c = 3{,}68$, $a/c = 1{,}072 \pm 0{,}001$. Der Wert a/c wurde unabhängig davon aus Drehaufnahmen einzelner Kristalle (vgl. Fig. 1 u. ff.), die langsam erkaltet waren, zu $1{,}073 \pm 0{,}002$ festgestellt. Die von Gorsky*** untersuchte Veränderlichkeit des Achsenverhältnisses mit der Temperatur wurde, wie weiter unten noch ausgeführt wird, ebenfalls beobachtet.

---

* G. Sachs und J. Weerts, ZS. f. Phys. **60**, 481—490, 1930. Die Aufnahmebedingungen waren die gleichen wie dort (Cu-Strahlung).

** A. E. van Arkel und J. Basart, ZS. f. Krist. **68**, 475—476, 1928.

*** W. Gorsky, ZS. f. Phys. **50**, 64—81, 1928.

2. Der Umwandlungsvorgang bei langsamen Temperaturveränderungen wurde an Proben verfolgt, welche in einem Vakuumofen auf dem Wege hergestellt wurden, der bei anderen Legierungen zu einzelnen Kristallen führte*. Im vorliegenden Falle waren die entstandenen Stäbe von 5 mm Durchmesser jedoch mehr oder weniger stark verbogen und hatten das als Schmelzgefäß dienende Kohlerohr gesprengt. Trotzdem ergaben Drehaufnahmen von einzelnen Teilen solcher Proben vielfach entsprechend Fig. 1 ganz die Bilder einzelner Kristalle der tetragonalen Modifikation. Auf allen Aufnahmen solcher Kristallstäbe finden sich Interferenzen auf folgenden Kreisen vor (Reihenfolge von innen nach außen): 001 β, 001 α, 111 β, 111 α, 020 β, 062 β, 020 α, 002 α**.

Andere Aufnahmen von Kristallstäben zeigten ein Aussehen wie Fig. 2. Aus der nahezu symmetrischen Verteilung der 111-Flecken und der unsymmetrischen der 001-, 200- und 002-Flecken geht hervor, daß der Querschnitt aus zwei tetragonalen Kristallen besteht. Ihre Achsen liegen nahezu parallel; jedoch fällt die c-Achse des einen Kristalls in die Richtung einer a-Achse des anderen. Dabei wurde ausnahmslos beobachtet, daß die Längsrichtung der Probestäbe in die Nähe einer a-Achse (100) beider Kristalle, sowie nahezu in die (011)-Zone zu liegen kam. Manche Kristallstäbe schließlich enthielten im Querschnitt sogar mehr als zwei fast parallel orientierte Kristalle (vgl. Fig. 5).

Wird nun eine aus einem oder mehreren derart parallel verwachsenen Kristall bestehende Probe langsam bis über den (zwischen 380 und 420° liegenden) Umwandlungspunkt oder das Umwandlungsgebiet gebracht und abgeschreckt, so ist sie nunmehr nach Fig. 3 in einen einzigen kubischen Kristall übergegangen. Die Achsenrichtungen dieses Kristalls weichen, wie ein Vergleich der Fig. 2 und 3 ohne weiteres erkennen läßt, von den Achsen der zuvor vorhandenen tetragonalen Kristalle nur um wenige Grade ab. Die Aufnahme des kubischen Kristalls unterscheidet sich von der des tetragonalen durch das Fehlen der auf die geordnete Atomverteilung zurückzuführenden 001-Reflexe und der durch die Tetragonalität bewirkten Aufspaltung 200 bis 002.

Wird anderseits nach Überschreiten des Umwandlungspunktes ganz langsam abgekühlt, so ist der Probestab in der Regel wieder, wie Fig. 4

---

* G. Sachs u. J. Weerts, ebenda **62**, 473—493, 1930. Die Drehaufnahmen wurden an einer Müllerröhre mit Kreuzfokus-Eisenantikathode, die an eine Seifert-Isospektroanalytanlage angeschlossen war, durchgeführt. Die Aufnahmebedingungen waren: 40 kV, 20 mA, 2 Stunden, 30 bis 35 mm Abstand.

** Einige ganz schwache Flecken rühren von der Unsauberkeit der verwendeten Fe-Strahlung her.

zeigt, ein einzelner tetragonaler Kristall geworden. Auch seine Orientieruug (vgl. Fig. 2, 3 und 4) ist nahezu die gleiche wie zuvor.

Der ganz langsam umgewandelte Kristall unterscheidet sich jedoch nach Fig. 4 von einem ursprünglichen Kristallstab (Fig. 1 und 2) darin, daß seine Röntgenaufnahme scharfe 110-Interferenzen zwischen den 001- und den 111-Interferenzen aufweist, deren Intensität einer geordneten Atomverteilung entspricht. Dagegen sind 110-Flecken bei den ursprünglichen Kristallstäben höchstens andeutungsweise vorhanden. Auch sind

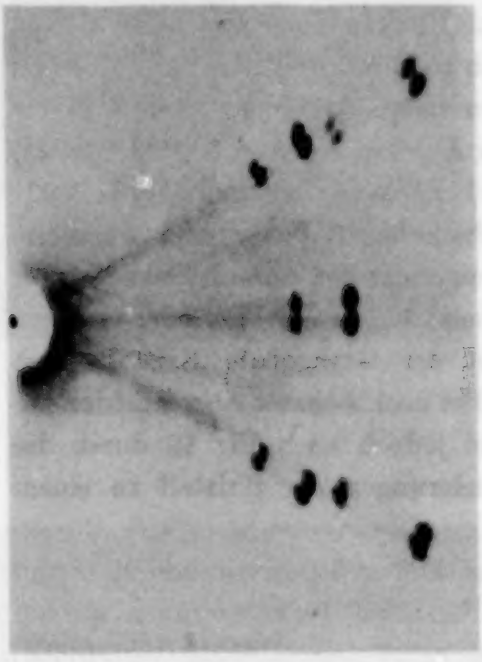


Fig. 3. Kristall II langsam auf 600° gebracht und abgeschreckt.

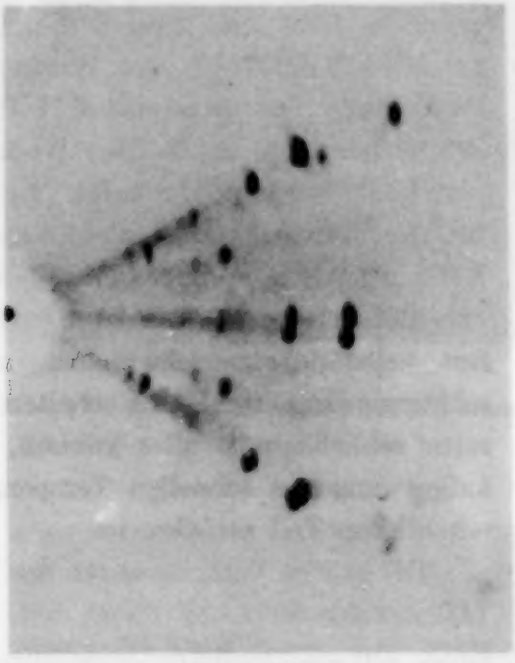


Fig. 4. Kristall II langsam auf 500° gebracht und abgekühlt.

bei diesen die 001-Reflexe verhältnismäßig schwach, jedoch sehr viel kräftiger als die 110-Flecken. Die dem tetragonalen Mischkristallgitter zugehörigen Interferenzen (111, 200, 002) erscheinen dagegen in beiden Fällen wenig verschieden, vielleicht abgesehen von einer größeren Unschärfe in den ursprünglichen Kristallstäben.

Dieses teilweise Fehlen der auf geordneter Verteilung der Cu- und Au-Atome beruhenden Interferenzen kann nun entweder eine Eigenschaft des tetragonalen Gitters bei hohen Temperaturen, oder eine von der vielleicht zu schnell erfolgten Umwandlung zurückgebliebene Unvollkommenheit des Gitters sein. Um hierüber zu entscheiden, wurde ein weiterer Kristallstab bei verschiedenen Temperaturen geglüht und danach abgeschreckt. Fig. 5 zeigt zunächst eine Drehaufnahme des ursprünglichen Kristallstabes,

wo wieder die 110-Interferenzen ganz fehlen und die 001-Flecken ziemlich schwach erscheinen. Glühen bei 350° (4 Stunden) bewirkt nach Fig. 6 das Erscheinen der 110-Interferenzen in nahezu gleicher Intensität wie der 001-Flecken. Außerdem macht sich eine allgemeine Verbesserung der übrigen Interferenzen bemerkbar, die zuvor ziemlich verwaschen erschienen. Von 300° (4 Stunden) abgeschreckt, ebenso wie von 370° (2 Stunden), bleibt das Bild genau das gleiche wie in Fig. 6. Erst nach dem Abschrecken von 378° (1 Stunde) ist nach Fig. 7 eine gewisse Veränderung eingetreten, und zwar anscheinend dahingehend, daß ein Bruchteil des Kristalls kubisch geworden ist. Und zwar treten sowohl Flecken eines gleichorientierten kubischen Kristalls als auch kontinuierlich geschwärzte Ringe der kubischen Phase auf. Die 001- und 110-Flecken haben trotzdem noch fast die gleiche Intensität wie vorher. Nach dem Abschrecken von 390° (1 Stunde) jedoch sind, wie Fig. 8 zeigt, die 110-Flecken verschwunden, die 001-Interferenzen stark geschwächt, obwohl die kubische Phase nur in geringem Maße zugenommen hat. Bei weiterer Steigerung der Abschrecktemperatur auf 400° (1 Stunde) sind dann entsprechend Fig. 9 die Überstrukturlinien fast vollständig verschwunden, obwohl der tetragonale Kristall noch schätzungsweise zur Hälfte erhalten ist. Bei noch höherer Abschrecktemperatur schließlich ist alles kubisch, wobei jedoch nach Fig. 10 durch die aufgezwungenen schnellen Temperaturänderungen der Kristall zu einem erheblichen Teil zerfallen ist.

Die ganzen Veränderungen der Intensitätsverhältnisse in den 001- und 110-Interferenzen sind dabei, wie den Fig. 5 bis 10 entnommen werden kann, nur mit geringen Änderungen des Achsenverhältnisses verbunden. Bei der geringen Genauigkeit, die sich aus diesen Aufnahmen ergibt, scheint a/c zwar mit steigender Abschrecktemperatur (von 300 bis 390°) in Bestätigung der Versuche von Gorsky* etwas abzunehmen, hält sich jedoch in den Grenzen 1,075 bis 1,065.

Wenn auch die vorliegenden, lediglich qualitativen Versuche keine genaueren Schlüsse über den Zusammenhang von Atomordnung und Kristallstruktur zulassen, so gestatten sie doch zwei wichtige Feststellungen.

Der beobachtete Intensitätsabfall von 001 zu 110 ist keinesweges, wie man zuerst anzunehmen geneigt sein wird, auf eine unvollkommene Ordnung der Atome zurückführbar. Nach v. Laue** müssen vielmehr bei unvollkommener Ordnung alle Überstrukturlinien in gleichem Maße geschwächt sein. Der beobachtete Effekt entspricht vielmehr einem solchen,

* A. a. O.

** M. v. Laue, Ann. d. Phys. (4) **56**, 497—506, 1918; **78**, 167—176, 1925.

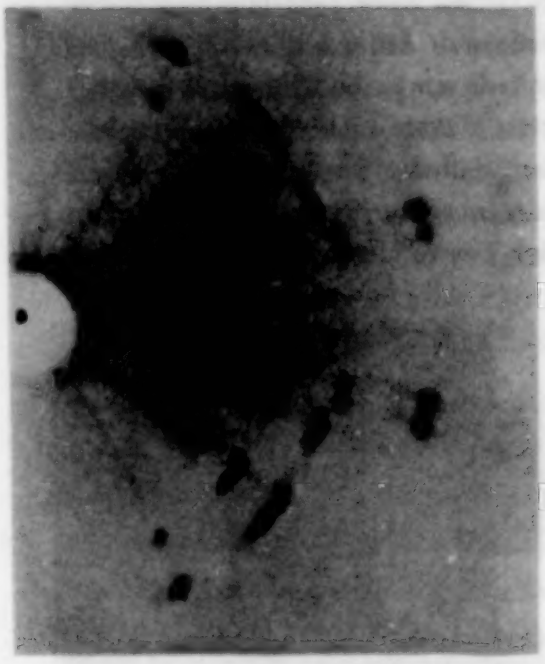


Fig. 5.
Kristallstab III, unbehandelt.

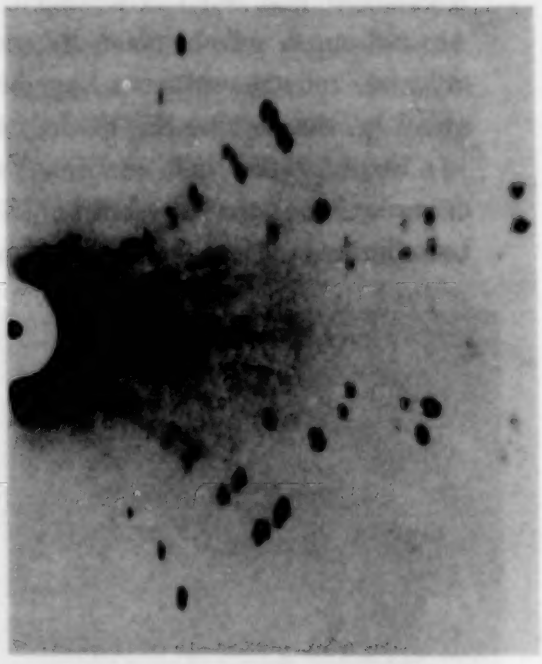


Fig. 6.
Kristall III, 350°, 4 Stdn. geglüht und abgeschreckt.

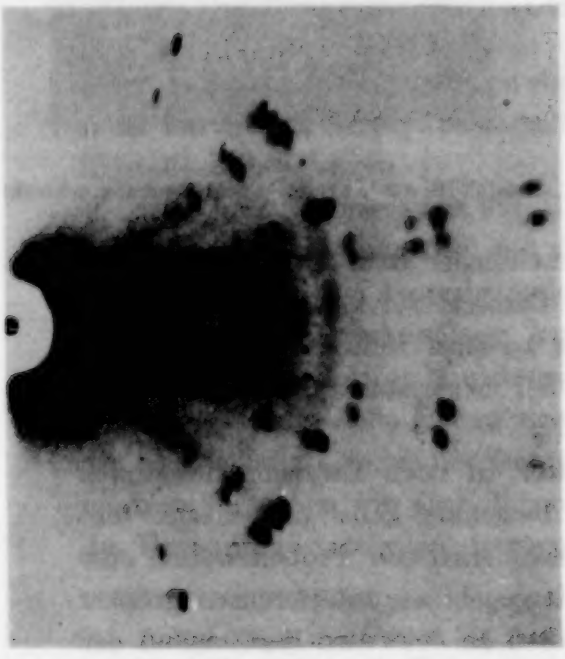


Fig. 7.
Kristall III, 378°, 1 Stde. geglüht und abgeschreckt.

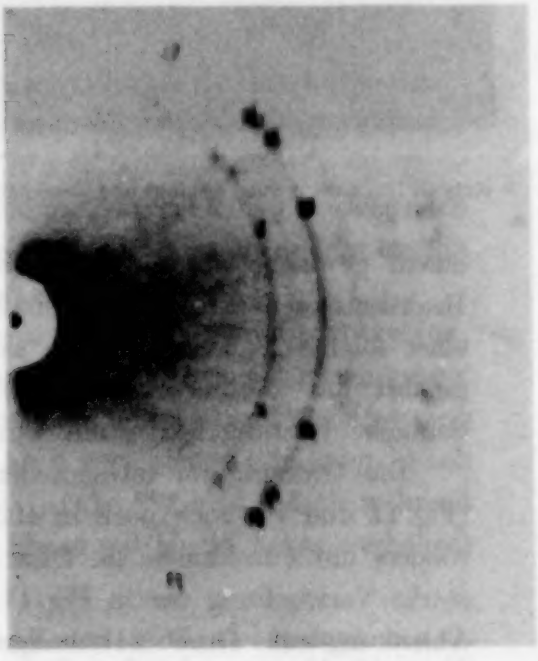


Fig. 8.
Kristall III, 390°, 1 Stde. geglüht und abgeschreckt.

wie er bei hohen Temperaturen eintritt, der also auf Abweichungen der Atomlagen von ihren Mittellagen beruht. Und zwar beziehen sich diese Abweichungen anscheinend in erster Linie auf Atome, die von der geordneten zur ungeordneten Lage übergehen, da ein gleichartiger Intensitätsabfall bei den Linien des flächenzentrierten Gitters nicht festzustellen ist.

Ferner ergibt sich aus den Versuchen, daß die Störungen der Atomordnung den Umbau des kubischen in das tetragonale Gitter nicht merklich beeinflussen. Diese beiden Merkmale der Umwandlung sind also bis zu

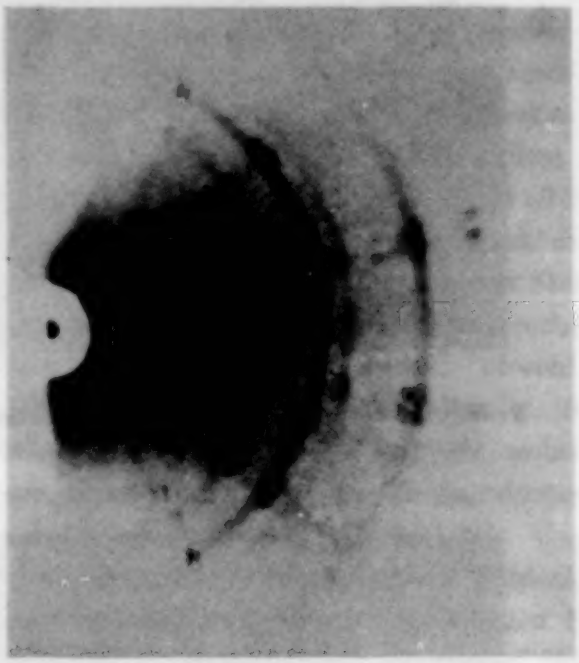


Fig. 9.
Kristall III, 400°, 1 Stde. geglüht und abgeschreckt.

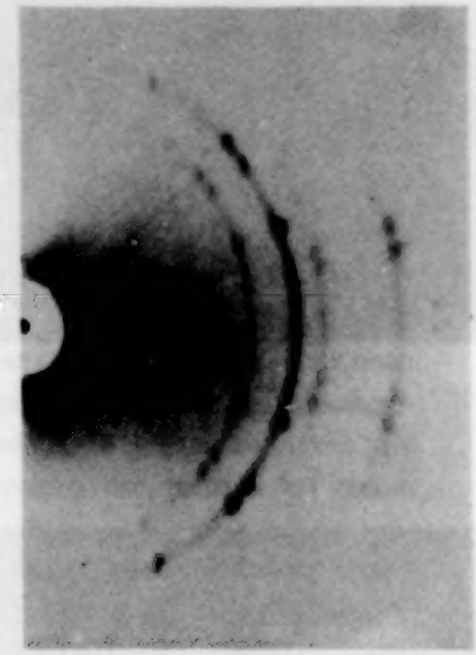


Fig. 10.
Kristall III, 410°, 1 Stde. geglüht und abgeschreckt.

einem gewissen Grade unabhängig voneinander bzw. mit verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten behaftet. Bemerkt sei hier noch, daß nach einer solchen Behandlung, wie sie hier zu einer teilweisen Umwandlung geführt hat (Abschrecken von 410°) bei feinkristallinem Material eine deutliche Härtung festgestellt wurde.

Die Ordnung im tetragonalen Gitter ist nach Präzisionsaufnahmen (Fig. 11 und 12) auch noch in anderer Beziehung keine ganz ideale. Besonders die Aufnahmen im Ofen langsam erkalteter Proben weisen eine starke Verwischung der in Fig. 11 wiedergegebenen Interferenzen größter Ablenkung auf. Durch 24stündiges Glühen bei 350° wird der Zustand der Linien zwar nach Fig. 12 wesentlich verbessert, aber doch nicht so weit, daß die Aufspaltung des $K\alpha$-Dubletts mit Sicherheit erkennbar ist. Auf

eine geringe Korngröße kann nach den vorliegenden Versuchen diese Verwischung nicht zurückgeführt werden. Selbst bei der verhältnismäßig schnellen Abkühlung der Kristallstäbe zerfallen sie in der Regel bei der Umwandlung nicht, sondern werden nur umgebaut. Wir müssen vielmehr annehmen, daß mit diesem Umbau des Kristallgitters Verzerrungen der Elementarzellen verbunden sind, welche erst nach dem vollständigen Ablauf der Umwandlung verschwinden. Bei niedrigen Temperaturen stellt sich dieser Zustand jedoch nur sehr langsam ein. Auch die Drehaufnahmen der Kristallstäbe lassen nach Fig. 5 und 6 ein Schärferwerden der Flecken durch Anlassen erkennen. Schliffbilder der tetragonalen Phase zeigen

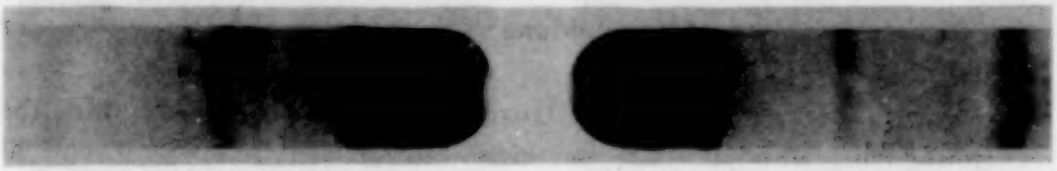


Fig. 11. Präzisionsaufnahme eines feinkristallinen AuCu-Stabes, im Ofen erkaltet.

Fig. 12. Präzisionsaufnahme eines feinkristallinen AuCu-Stabes, bei 350°, 24 Std. geglüht.

selbst nach längerem Anlassen stets ein martensitähnliches Zerfallsgefüge*. Jeder tetragonale Kristall ist danach also in mehrere verzwillingte kubische Kristalle übergegangen.

Über den Mechanismus der Umwandlung ist nach den vorliegenden Versuchen zunächst nur klar, daß die eine Kristallart in die andere einfach durch Änderung der Atomabstände übergehen kann.

Eine solche Umwandlung kann nun entweder, wie es Borelius, Johansson und Linde** angenommen haben, einphasig vor sich gehen, d. h. die Atomabstände ändern sich allmählich entsprechend der Änderung der Eigenschaften, wobei das Zeitgesetz noch verschieden sein kann. Nach unseren Versuchen wie auch denen von Gorsky*** sind jedoch während der Umwandlung stets eine tetragonale Phase mit einem Achsenverhältnis

---

* Vgl. N. Kurnakow, S. Zemczuzny und M. Zasedatelev, a. a. O.

** G. Borelius, C. H. Johansson und J. O. Linde, Ann. d. Phys. (4) **86**, 291—318, 1928.

*** A. a. O.

$c/a > 1{,}06$ und die kubische Phase nebeneinander und ohne Zwischenformen vorhanden. Der Übergang von der tetragonalen zur kubischen Modifikation erfolgt also unter gewöhnlichen Verhältnissen sprunghaft und geht über das Zusammensein von zwei wohldefinierten Phasen.

Für den Mechanismus einer solchen Umwandlung erscheint es dann nebensächlich, ob die Kristallgröße und Kristallage dabei erhalten bleiben oder nicht. Für die Kinetik des Überganges sind jedenfalls drei grundsätzliche Fälle denkbar:

1. Er erfolgt spontan an allen Stellen gleichzeitig.

2. Er erfolgt nach einem statistischen Gesetz ähnlich dem radioaktiven Zerfall.

3. Er erfolgt durch Keimbildung und anschließendes Wachstum der Keime.

Durch die Versuche von Gorsky* ist nachgewiesen, daß die umgewandelte Materialmenge bei einer bestimmten Temperatur sowohl in der einen wie in der anderen Richtung zunächst mit einer annähernd konstanten Geschwindigkeit, dann allmählich langsamer bis auf 100% anwächst. Damit schaltet die spontane Umwandlung aus; und auch die Keimbildung erfordert eine andere Kinetik, nämlich einen langsamen Beginn, gefolgt von einer schnellen Steigerung der Umwandlungsgeschwindigkeit**. Dagegen ist der Reaktionsablauf von Zerfallsvorgängen nach einem logarithmischen Gesetz mit den Versuchsergebnissen von Gorsky durchaus verträglich.

Die Einstellung der gesetzmäßigen Atomanordnung kann anderseits nur als Diffusionsvorgang angesehen werden. Die Diffusionsgeschwindigkeit unterhalb des Umwandlungspunktes ist bei AuCu offenbar geringer als die Umwandlungsgeschwindigkeit. In der umgekehrten Richtung ist dagegen die Diffusionsgeschwindigkeit anscheinend größer.

Ein solcher Vorgang zeigt Ähnlichkeit mit der $\gamma - \alpha$-Umwandlung kohlenstoffhaltigen Eisens. Das Überwiegen der Umwandlungsgeschwindigkeit $\gamma - \alpha$ über die Diffusionsgeschwindigkeit des aus dem Gitter heraustretenden Kohlenstoffs führt dort sogar zur Existenz einer instabilen Phase mit einem Übergangsgitter zu den beiden stabilen Zuständen***.

3. Wird die Umwandlung in die tetragonale Phase durch Abschrecken unterdrückt und dann erst durch Anlassen bei niedrigen Temperaturen

---

* A. a. O.

** R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **60**, 464—480, 1930.

*** Vgl. G. Kurdjumow u. E. Kaminsky, ZS. f. Phys. **53**, 696—707, 1929; G. Kurdjumow, ebenda **55**, 187—198, 1929.

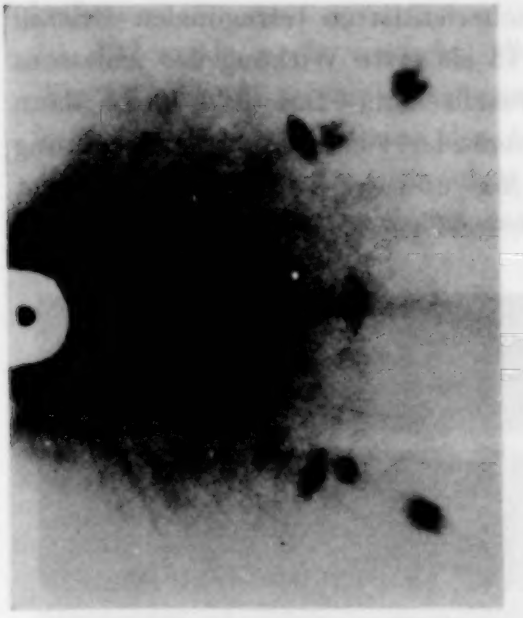


Fig. 13.
Drehaufnahme von Kristall II von 600° abgeschreckt und 200°, 7½ Stdn. angelassen.

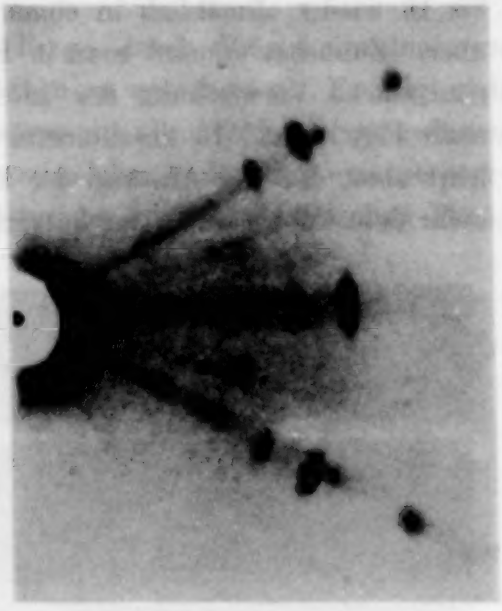


Fig. 14.
Kristall II von 600° abgeschreckt und (200°, 7½ Stdn.) 250°, 40 Min. angelassen.

Fig. 15.
Kristall II von 600° abgeschreckt und (200°, 7½ Stdn.) 250°, 100 Min. angelassen.

Fig. 16.
Kristall II von 600° abgeschreckt und (200°, 7½ Stdn.) 250°, 220 Min. angelassen.

ausgelöst, so geht ein kubischer Kristall (Fig. 3) entsprechend Fig. 13 bis 16 wieder allmählich in einen gleichorientierten tetragonalen Kristall über. Zunächst erkennt man in Fig. 13 als erste Wirkung des Anlassens eine starke Verwischung der Interferenzflecken. Das Bild bleibt dann nach Fig. 14 und 15 anscheinend unverändert; eine nähere Betrachtung lehrt aber, daß der Abstand der 111 $K\alpha$- und der 200 $K\beta$-Flecken nicht mehr dem kubischen Gitter entspricht, sondern einem tetragonalen. Erst

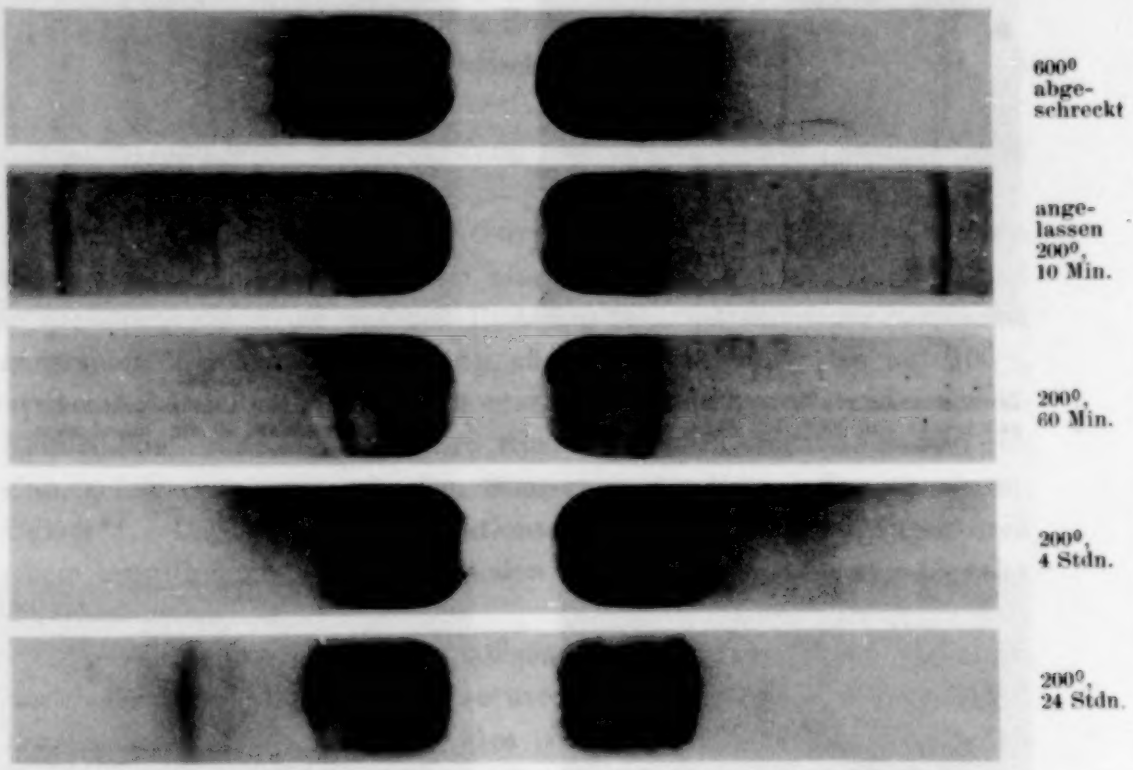


Fig. 17. Präzisionsaufnahmen eines feinkristallinen Au Cu-Stabes, von 600° abgeschreckt und bei 200° verschiedene Zeiten angelassen.

bei weiterem Anlassen erscheinen dann, wie Fig. 15 und 16 zeigen, allmählich die 002-, 001- und 110-Interferenzen.

Bestimmt man aus dem Abstand der 111 $K\alpha$- und der 200 $K\beta$-Flecken die Tetragonalität des jeweils vorhandenen Gitters, so scheinen die in Tafel 1 zusammengestellten Werte des Gitterkonstantenverhältnisses a/c beim Anlassen eine allmähliche Stauchung des kubischen Kristalls zu einem tetragonalen mit $a/c = 1{,}07$ anzugeben. a/c durchläuft nämlich nach Tafel 1 alle Werte zwischen 1,00 und 1,07. Dieser Effekt kann aber auch einfach dadurch zustande kommen, daß beide Phasen, die kubische und die tetragonale mit dem stabilen Achsenverhältnis $a/c = 1{,}07$, nebeneinander vorhanden sind, wegen der Gitterstörungen aber ihre entsprechenden

Interferenzen nicht zu trennen sind, sondern in den Aufnahmen zusammenlaufen.

Es wurde noch versucht, diese Frage durch Präzisionsaufnahmen (Fig. 17 und 18) an feinkristallinen Stäben zu entscheiden. Es zeigt sich in diesen als erste Wirkung des Anlassens ein allmähliches Verschwinden der kubischen Interferenzen ohne irgendwelche Andeutung einer Gitteränderung. Zunächst erscheint das Gitter der restlichen kubischen Phase

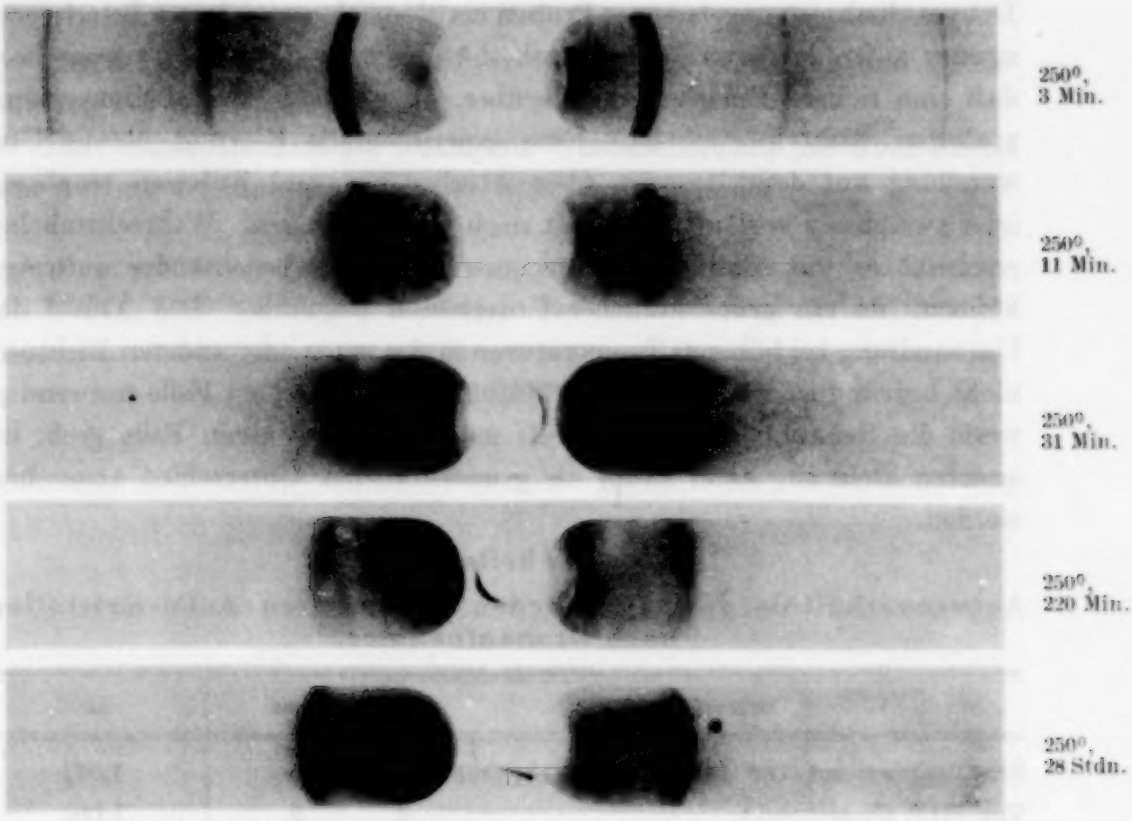


Fig. 18. Präzisionsaufnahmen eines feinkristallinen AuCu-Stabes, von 600° abgeschreckt und bei 250° verschiedene Zeiten angelassen.

auch fast ungestört. Die letzten Anteile geben dann jedoch ziemlich verwaschene Interferenzen. Die tetragonale Phase ist in den Präzisionsaufnahmen erst nachweisbar, wenn die kubische Phase verschwunden ist. Bei längerem Anlassen werden dann die zuerst sichtbaren stärksten Interferenzen schärfer, ohne ihren Ort zu verändern, und allmählich erscheint das ganze Interferenzmuster der tetragonalen Kristallart. Bei höheren Anlaßtemperaturen geht nur der ganze Vorgang entsprechend schneller vor sich. Aber selbst nach dem Anlassen bei 350° (24 Stunden) bleibt, wie in Fig. 12, noch eine gewisse Verwaschenheit zurück.

In den Präzisionsaufnahmen treten also die kubischen und tetragonalen Reflexe niemals gleichzeitig auf. Es ist daher auch nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob ein allmählicher Übergang von der kubischen zur tetragonalen Phase erfolgt oder ob die kubische Phase sprunghaft in die tetragonale mit $a/c = 1{,}07$ übergeht. Der Umstand, daß sowohl die kubischen als auch die tetragonalen Interferenzen stets genau an der gleichen Stelle der Aufnahmen auftreten, spricht eher für die letztere Annahme einer zweiphasigen Reaktion. Bemerkt sei noch, daß in gewöhnlichen Debyeaufnahmen angelassener Proben ein ziemlich verwickeltes Interferenzmuster auftreten kann. Aber auch dort sind die Linien so verwaschen, daß eine sichere Entscheidung darüber, ob ein oder zwei Liniensysteme vorliegen, nicht möglich ist. Eine experimentelle Klärung, ob die Umwandlung auf dem Umwege über Abschrecken und Anlassen einphasig oder zweiphasig verläuft, ist somit noch nicht gelungen. Wahrscheinlicher erscheint es uns, daß auch dann zwei Phasen nebeneinander auftreten können, da ein grundsätzlicher Unterschied gegenüber dem Ablauf der Umwandlung bei höheren Temperaturen in der einen oder anderen Richtung nicht begründbar ist . Eine Unterkühlung ist ja in jedem Falle notwendig, wenn die Reaktion stattfinden soll; daß sie in dem einen Falle groß, im anderen klein ist, kann kaum als grundsätzlicher Unterschied angesehen werden.

Tabelle 1.

Achsenverhältnis von verschieden behandelten AuCu-Kristallen nach Drehaufnahmen.

Behandlung	Figur	a/c
Sehr langsam auf 500° gebracht und abgekühlt	4	$1{,}07_4$
Von 600° abgeschreckt	3	$1{,}00_4$
200°, 30 Min. angelassen	—	$1{,}00_8$
200°, $2^1/_2$ Std. „	—	$1{,}01_7$
200°, $7^1/_2$ „ „	13	$1{,}02_4$
+ 250°, 10 Min. „	—	$1{,}04_6$
250°, 40 „ „	14	$1{,}05_7$
250°, $1^2/_3$ Std. „	15	$1{,}04_3$
250°, $3^2/_3$ „ „	16	$1{,}07_6$
250_0, $8^2/_3$ „ „	—	$1{,}06_7$

Die Überstrukturlinien deuten anderseits auf gewisse Verschiedenheiten des Umwandlungsvorganges bei hohen und niedrigen Temperaturen hin. Nach den Fig. 15 und 16 erscheinen beim Anlassen die 001- und 110-Linien gleichzeitig und fast in gleicher Intensität. Der Vergleich mit Tafel 1 läßt aber erkennen, daß ihre Intensität nicht dem Achsenverhältnis bzw.

der Menge der tetragonalen Phase entspricht, sondern zunächst zurückbleibt. Dies deutet aber auf eine unvollkommene Ordnung der Atome hin, also auf einen Zwischenzustand zwischen Mischkristall und Verbindung. Nach der Umwandlung bei hohen Temperaturen kann dagegen, wie oben ausgeführt, eine Störung des Gitters zurückbleiben, die im Effekt einer eingefrorenen Temperaturbewegung gleichkommt.

In weiteren Versuchen wird eine Klärung der hier angeschnittenen Fragen angestrebt werden.

Herrn Dr. J. Weerts danken wir für manche Anregung und Unterstützung bei den Versuchen.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat uns durch Mittel zum Ausbau der Röntgenapparatur weitgehend gefördert.

Über Raman- und Resonanzstrahlung.

Von **Panchanon Das** in Kalkutta.

(Eingegangen am 13. April 1930.)

Drei Energieniveaus (E_m, E_l, E_n) mindestens spielen nach Rasetti im Ramaneffekt eine Rolle. Sind die Übergänge $m \rightarrow l$ und $l \rightarrow n$ erlaubt, so findet eine Frequenzänderung um ν_{mn} des auffallenden Lichtes statt. Diese stört die ursprüngliche Verteilung der Moleküle, welche sich wiederherstellt, wenn eine gewisse Anzahl der Moleküle stufenweise von E_n nach E_l und danach von E_l nach E_m zurückspringt, und dabei die Frequenzen ν_{nl} und ν_{lm} ausstrahlt. Das letztere bildet die Resonanzstrahlung.

Wenn ein molekulares Aggregat im thermodynamischen Gleichgewicht ist, mögen die gequantelten Energiewerte E_m, E_l, E_n usw. ungefähr nach dem Boltzmannschen Gesetz verteilt gedacht werden, d. h. sind N_m, N_l, N_n ... die Anzahlen der Moleküle, die die vorgenannten Energiewerte haben, so ist $N_m = A_m \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}}$ usw., wo A_m das Gewicht des Zustandes m ist.

Einfache Überlegungen zeigen sogleich, daß eine solche Verteilung nicht erhalten bleiben kann, ohne daß eine äußere Strahlung vorhanden ist, weil immer eine gewisse Wahrscheinlichkeit des spontanen Überganges von dem höheren Niveau E_l zu einem niedrigeren E_m von einer Ausstrahlung und dem davon herrührenden Energieverlust begleitet ist. Wenn aber die äußere Strahlung einen Übergang $E_m \rightarrow E_l$ verursacht, so kann das Gleichgewicht erhalten bleiben. Dies ist die Einsteinsche Quantenerklärung des Prevostschen Wechselgesetzes. Wenn eine andere monochromatische Strahlung von der Frequenz ν auf das Aggregat auffällt, so tritt bekanntlich das Ramanphänomen ein.

Nach Rasettis* Deutung der Schrödingerschen Formel für die abgeänderte Streustrahlung entstehen, wenn die Übergänge $E_m \rightarrow E_l$ und $E_l \rightarrow E_n$ erlaubt sind, diejenigen Ramanlinien, die dem Übergang $E_m \rightarrow E_n$ entsprechen. So erhalten wir zwei Frequenzen $\nu - \nu_{mn}$ und

* F. Rasetti, Nature **123**, 757, 1929.

$\nu + \nu_{mn}$, die bzw. als normale und antistokessche Linien erkannt sind und deren Intensitäten durch die folgenden Formeln gegeben sind:

$$J_N^{(mn)} \backsim N_m \cdot \omega_{mn} \cdot h(\nu - \nu_{mn})$$

und

$$J_A^{(mn)} \backsim N_n \cdot \omega_{nm} \cdot h(\nu + \nu_{mn}),$$

wo die Größen ω_{mn} als die Wahrscheinlichkeit der induzierten Übergänge gedeutet werden können. Es ist auch bekannt, daß die Größen ω_{mn} dem Quadrat des induzierten elektrischen Moments proportional sind und folgenderweise ausgedrückt werden können:

$$\omega_{mn} \backsim \left\{\sum_l \left(\frac{1}{\nu - \nu_{ml}} + \frac{1}{\nu + \nu_{nl}}\right)\right\}^2.$$

Betrachten wir nun die Niveaus m und n, so liegt es nahe, daß $N_m \cdot \omega_{mn}$ Übergänge $m \rightarrow n$ und $N_n \cdot \omega_{nm}$ Übergänge $n \rightarrow m$ stattfinden. Da die Zahlen ungleich sind, ist die ursprüngliche Verteilung gestört, und es befindet sich die Differenz $N_m \cdot \omega_{mn} - N_n \omega_{nm}$ Moleküle auf dem höheren Niveau E_n. Diese strahlen zunächst mit einer Frequenz ν_{ln} und dann mit ν_{ml} aus, während sie stufenweise auf das Niveau E_l und danach auf E_m fallen, und stellen dadurch wieder die ursprüngliche Verteilung her. Die Frequenzen ν_{ln} und ν_{ml} gehören eigentlich zu den Molekülen und befinden sich in deren Absorptionsspektrum.

In dem berühmten Woodschen Versuch, bei welchem Natriumdampf vom monochromatischen Licht eines metallischen Bogens bestrahlt wird, erzeugt dieses Spektrallinien, deren Frequenz von derjenigen des auffallenden Lichtes unabhängig und mit dem Absorptionsspektrum identisch ist. Saha* hat angenommen, daß diese sogenannten Resonanzstrahlungen Ramanlinien sein müßten. Aber die vorhergehenden Überlegungen machen es klar, daß es die Strahlungen ν_{ml}, ν_{ln} sein müssen, die als Folgen des Ramaneffektes entstehen.

Deshalb hängen die Resonanz- und die Ramanstrahlung sehr nahe zusammen, weil beide durch monochromatisches Licht von einer von der Eigenfrequenz des Moleküls verschiedenen Frequenz erregt sind.

Benutzen wir natürliches Licht anstatt des monochromatischen, so daß die Frequenz sich kontinuierlich ändert, so stimmt eine Eigenfrequenz, die zwischen den Frequenzgrenzen des auffallenden Lichtes liegt, mit einer Frequenz ν des letzteren überein, und der Nenner $\nu - \nu_{ml}$ in (1) verschwindet.

* M. N. Saha, Nature **122**, 398, 1928.

Born und Jordan* haben gezeigt, daß unter diesen Umständen kein Ramaneffekt vorhanden ist und das elektrische Moment des Moleküls einen Zeitfaktor $e^{2\pi i \nu_{nl} t}$ hat, so daß das Molekül aufgefaßt werden kann, als ob es ein Quant $h\nu_{ml}$ absorbiert und nachher ein anderes Quant $h\nu_{nl}$ ausstrahlt. Nach der Ansicht von Born und Jordan ist diese Strahlung Fluoreszenz.

Kurz gesagt, erzeugt monochromatisches Licht sowohl den Ramaneffekt als auch die Resonanzstrahlung, während natürliches Licht nur Fluoreszenz gibt.

* M. Born und P. Jordan, Elementare Quantenmechanik. Berlin, J. Springer, 1930. Formel (4), § 51.

Ausdehnung und Intensität von Debyelinien oder Ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparat-Dimensionen.

Von **W. Busse** in Hamburg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1930.)

Die Breite einer Debyelinie und die Intensitäten in ihr werden aus der Dimension der Röntgenlichtquelle, der Aufnahmeapparatur und des Präparats errechnet und aus der Rechnung die günstigsten Präparaten-Fokusdimensionen abgeleitet, die zu maximal erreichbaren Intensitäten führen.

An die Technik der Debyeaufnahmen tritt bekanntlich die Praxis mit zwei Ansprüchen heran, nämlich Intensität und Schärfe der Linie bzw. des Ringes. Die Dimensionierung der gesamten Aufnahmeapparatur einschließlich Röhrenfokus und Präparat, die diese Ansprüche am besten zu erfüllen vermag, also die höchste Ökonomie aufzuweisen hat, geht hervor aus der gründlichen Betrachtung der Frage, von welchen Faktoren Intensität und Breite der Debyelinien bzw. Ringe abhängen und in welcher Form sie dies tun. Es handelt sich also darum, sozusagen eine möglichst exakte geometrische Optik der Debyemethode zu entwickeln. Einen Versuch dazu stellt die Arbeit von Möller und Reiss* dar, in der für Linienbreite und Intensität aus der Anschauung und graphisch allgemeine Beziehungen abgeleitet werden. Im folgenden soll es unternommen werden, diese Beziehungen mathematisch zu formulieren. Eine völlig exakte mathematische Darstellung der Verhältnisse erweist sich allerdings leider als undurchführbar, und wir werden zu einigen Vernachlässigungen und Beschränkungen auf Sonderfälle gezwungen, die jedoch eine sehr große Annäherung der gewonnenen Ausdrücke an die Wirklichkeit ermöglichen und ein richtiges Bild des Ganzen vermitteln.

1. Berechnung der Linienbreite. Wir betrachten zunächst eine sehr dünne Scheibe des zylindrischen Präparats und gehen aus von einer ideal linearen Röntgenlichtquelle von geringer Längenausdehnung und nennen die von ihr erzeugte Breite der Debyelinie, wie üblich, die natürliche

---

* ZS. f. phys. Chem. (A) **139**, 425, Haberband 1928; (B) **2**, 317, 1929, Nr. 4.

Breite. Als Breite ist hierbei immer die Äquatorbreite verstanden. Als Bezeichnungen führen wir ein:

b_n = natürliche Breite der Debyelinie.
b = wirkliche Breite der Debyelinie bei endlicher Fokusbreite.
ω = Winkelbreite der Debyelinie.
ϑ = Reflexionswinkel nach Braggschem Gesetz.
2ϱ = Präparatdurchmesser.
a = Präparat/Fokusdistanz.
r = Radius des Filmzylinders.
R = Radius der fokussierenden Zylinderfläche.
f = Breite des Röhrenfokus.
F = Breite der ausgeblendeten Anodenfläche.
l = Länge des Röhrenfokus auf die Blendenebene projiziert.
o = Öffnung der Vorderblende (Breite des Blendenspaltes).
e = Abstand der Vorderblende vom Fokus.

Jeder Punkt P (Fig. 1) der Interferenzlinie wird von solchen Strahlen getroffen, die an einer fokussierenden Zylinderfläche Z reflektiert werden, welche durch L und P läuft und den Radius

$$R = \frac{L\,P}{2 \sin 2\,\vartheta} \tag{1}$$

hat. Die natürliche Breite der Debyelinie ist nun dadurch gegeben, daß beim Wandern des Punktes P auf dem Filmzylinder die fokussierende Zylinderfläche Z das Präparat in zwei Punkten A und B (Fig. 2a) berührt. Der Mittelpunkt M' von Z hat dann von M den Abstand $R + \varrho$. Es ist nach Fig. 2a im $\Delta LMM'$

$$\sin\gamma_1 = \frac{1}{2\,a\,(R+\varrho)} \sqrt{(2\,R+\varrho+a)\,(2\,R+\varrho-a)\,(a+\varrho)\,(a-\varrho)}$$
$$= \frac{1}{2\,a\,(R+\varrho)} \sqrt{[(2\,R+\varrho)^2 - a^2]\,[a^2 - \varrho^2]}$$

und entsprechend

$$\sin\gamma_2 = \frac{1}{2\,a\,(R-\varrho)} \sqrt{[(2\,R-\varrho)^2 - a^2]\,[a^2 - \varrho^2]}.$$

Es leuchtet ein, daß wegen der Kleinheit von ϱ gegen R und a der Ausdruck für $\sin\gamma_1$ bzw. $\sin\gamma_2$ von ϱ nahezu unabhängig ist und durch den Ausdruck

$$\sin\gamma = \frac{1}{2\,R} \sqrt{4\,R^2 - a^2} \tag{2}$$

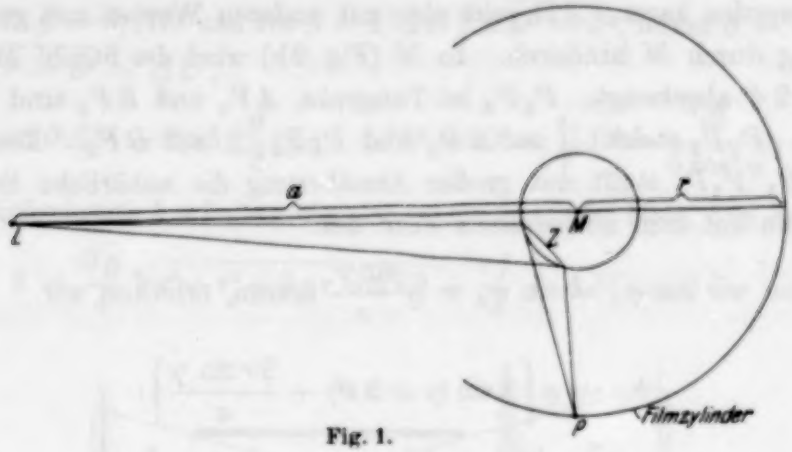


Fig. 1.

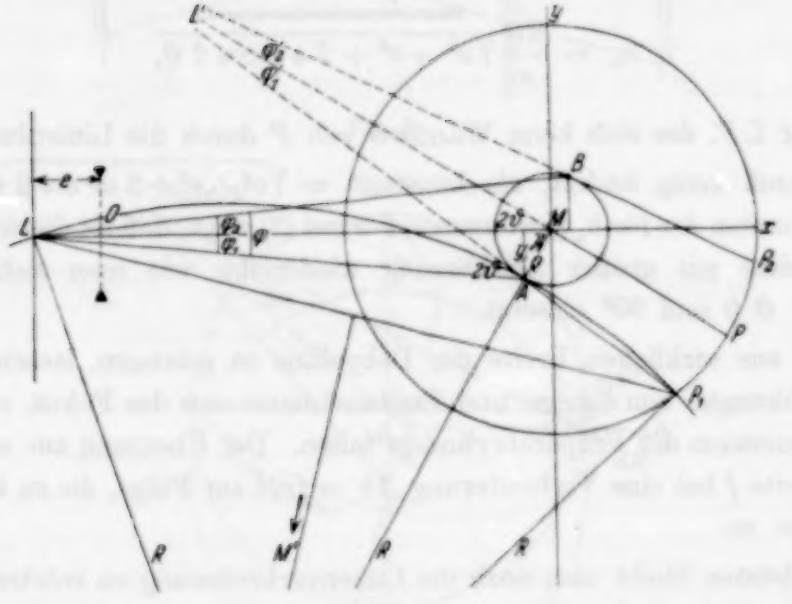


Fig. 2a.

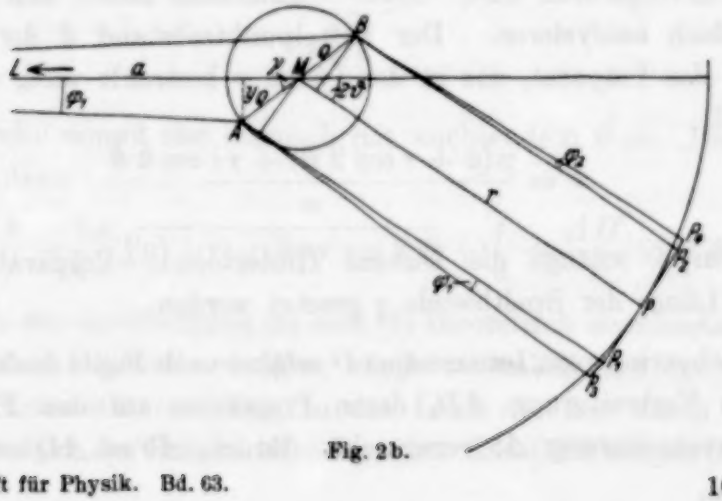


Fig. 2b.

ersetzt werden kann. AB geht also mit anderen Worten mit großer Annäherung durch M hindurch. In M (Fig. 2b) wird der Strahl MP unter dem $\measuredangle 2\vartheta$ abgebeugt. P_1P_2 ist Tangente, AP_1 und BP_2 sind Parallele zu MP. P_1P_3 steht $\perp$ auf AP_3 und P_2P_4 $\perp$ auf BP_4. Der Linienzug P_3P_1 P_2P_4 stellt mit großer Annäherung die natürliche Breite der Debyelinie auf dem aufgerollten Film dar.

Wenn wir $\sin\varphi_1 = \sin\varphi_2 = \varrho\,\frac{\sin\gamma}{a}$ setzen, erhalten wir

$$b_n = \varrho\left[2\sin(\gamma + 2\vartheta) + \frac{2r\sin\gamma}{a}\right].$$

Hieraus wird durch Verwendung von (1) und (2)

$$b_n = \frac{2\varrho}{a}\sqrt{a^2 + r^2 + 2ar\cos 2\vartheta}, \tag{3}$$

wenn wir LP, das sich beim Wandern von P durch die Linienbreite verschwindend wenig ändert, als konstant $= \sqrt{a^2 + r^2 + 2ar\cos 2\vartheta}$ setzen. Die Diskussion der für b_n gewonnenen Formel (3) zeigt, daß sie die wirklichen Verhältnisse mit großer Annäherung wiedergibt, wie man sieht, wenn man für ϑ 0 und 90° einsetzt.

Um zur wirklichen Breite der Debyelinie zu gelangen, lassen wir die Beschränkungen von Längs- und Breitendimensionen des Fokus, sowie der Längsdimension des Präparatzylinders fallen. Der Übergang zur endlichen Fokusbreite f hat eine Verbreiterung $\Delta b = fr/a$ zur Folge, die zu b_n hinzuzurechnen ist.

Als letztes bleibt nun noch die Linienverbreiterung zu erörtern übrig, die durch die Längsdimensionen des Fokus und des bestrahlten Präparatbereiches hervorgerufen wird. Diese Verhältnisse lassen sich verhältnismäßig einfach analysieren. Der Mittelpunktsabstand d der äußersten Ringe, die das Präparat, das in der Länge p bestrahlt wird, erzeugt, ist nach Fig. 3

$$d = \frac{p(a + r\cos 2\vartheta) + rl\cos 2\vartheta}{a}. \tag{4}$$

Hierin kann p, solange die Distanz Hinterblende—Präparat klein ist, gleich der Länge der Spaltblende q gesetzt werden.

Der Debyering vom Innenradius D erfährt nach Fig. 4 in der Äquatorebene eine Verbreiterung ΔD, deren Projektion auf den Filmzylinder die Linienverbreiterung Δb verursacht. Es ist: $\Delta b = \Delta D\cos(2\vartheta - \beta)$,

oder, da $\sin\beta = \delta/\Delta D$ und $\cos\beta = 1/\Delta D\sqrt{\Delta D^2 - \delta^2}$, ferner $\delta = d/2\,\mathrm{tg}\,\alpha$ und $\sqrt{\Delta D^2 - \delta^2} = \Delta D'$,

$$\Delta b = \cos 2\vartheta \Delta D' + \sin 2\vartheta \frac{d}{2}\mathrm{tg}\,\alpha; \quad \Delta D' = D - \sqrt{D^2 - \frac{d^2}{4\cos^2\alpha}}. \tag{5}$$

Für die Linienbreite b erhalten wir also, wenn $\mathrm{tg}\,\alpha$ sehr klein, den Ausdruck

$$b = \frac{2\varrho}{a}\sqrt{a^2 + r^2 + 2ar\cos 2\vartheta} + \frac{rf}{a} + \Delta D' \cos 2\vartheta. \tag{6}$$

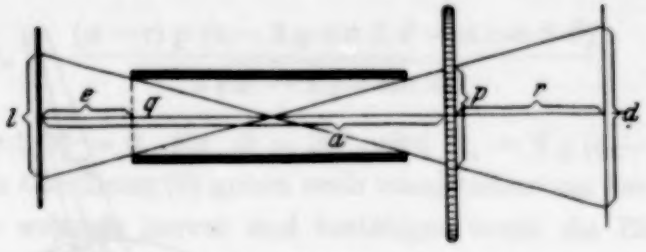


Fig. 3.

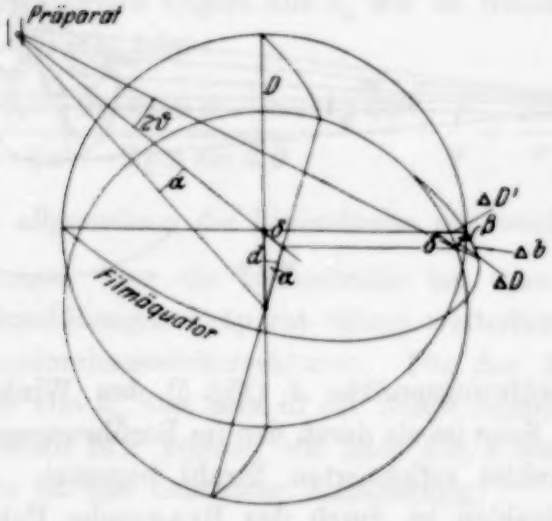


Fig. 4.

Die Linienbreite nimmt also hiernach mit wachsendem ϑ ab. Die Winkelbreite ω ist dann

$$\omega = \frac{b}{r} = \frac{2\varrho}{ar}\sqrt{a^2 + r^2 + 2ar\cos 2\vartheta} + \frac{f}{a} + \frac{\Delta D'}{r}\cos 2\vartheta. \tag{7}$$

Wieweit nun die in Gleichung (6) und (7) theoretisch errechneten Linienbreiten praktisch Realität erlangen, hängt wesentlich von der später zu erörternden Intensitätsverteilung in der Linie ab, die durch das Absorptionsvermögen des Präparats bedingt ist. Die Gleichungen (6) und (7)

werden daher praktisch nur innerhalb gewisser Durchlässigkeitsgrenzen zutreffen. Im Falle sehr starker Absorption haben die Gleichungen (6) und (7) jedenfalls keine Gültigkeit mehr, aber es läßt sich für diesen Fall die Linienbreite verhältnismäßig einfach berechnen. Bei sehr starker Absorption ist die Entstehung der Debyelinie nur auf Reflexion an einer unendlich dünnen Außenhaut des Präparatzylinders zurückzuführen. Die natürliche Breite der Debyelinie ist jetzt auf der einen Seite durch die Tangente am Präparatquerschnitt begrenzt, die mit dem Primärstrahl im

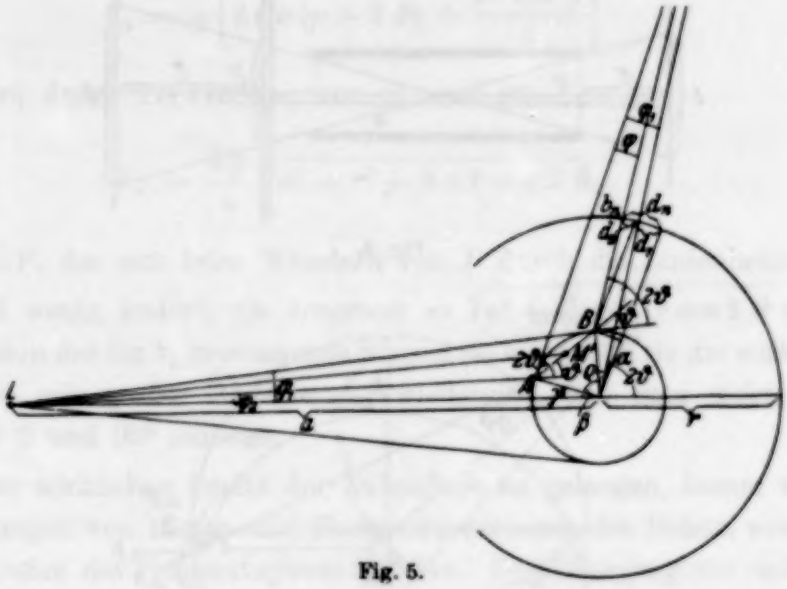


Fig. 5.

betreffenden Berührungspunkte A (Fig. 5) den Winkel 2ϑ einschließt. Auf der anderen Seite ist sie durch den im Berührungspunkt B des tangentialen Primärstrahles reflektierten Strahl begrenzt. Der Schnittpunkt dieser beiden Strahlen ist durch das Braggsche Fokusprinzip gegeben. Er liegt auf einem Kreise, der den Schnittpunkt M' der beiden Reflexionsebenen, die zu den Randstrahlen gehören, zum Mittelpunkt und die Strecke LM' zum Radius hat. Mit großer Annäherung kann man sagen, daß die Strahlen der Debyelinie gegen einen Kreis mit dem Radius a um den Präparatmittelpunkt konvergieren. Die natürliche Breite der Debyelinie wäre dann also

$$b_n = 2\,(a - r)\sin\varphi/2.$$

Da φ sehr klein, gilt:

$$\sin\varphi/2 = \tfrac{1}{2}\sin\varphi = \tfrac{1}{2}\sin(\varphi_1 - \varphi_2).$$

Mit großer Annäherung können wir setzen:

$$90^0 - \gamma = 2\,\vartheta - \varphi_1.$$

Es ergibt sich somit nach einigen Umformungen:

$$\sin\frac{\varphi}{2} = \frac{1}{2}\,\frac{\left[a^2 - 2\varrho\,\sin 2\,\vartheta\sqrt{a^2-\varrho^2} - \cos 2\,\vartheta\,(a^2 - 2\varrho^2)\right]}{a^2\sqrt{a^2+\varrho^2-2\varrho\,\sin 2\,\vartheta\sqrt{a^2-\varrho^2}+2\,\varrho^2\cos 2\,\vartheta}}.$$

Vernachlässigt man wieder ϱ^2 gegen a^2, so erhält man

$$b_n = \frac{(a-r)\,\varrho\,(a - 2\,\varrho\,\sin 2\,\vartheta - a\cos 2\,\vartheta)}{a\sqrt{a^2 - 2\,\varrho\,a\,\sin 2\,\vartheta}}. \tag{8}$$

Für $\vartheta = 0$ wird $b_n = 0$, für $\vartheta = 90^0$ wird $b_n = 2\,\varrho\,(a-r)/a$. Diese Folgerungen aus Gleichung (8) gehen auch unmittelbar aus der Betrachtung der Fig. 5 ohne weiteres hervor und bestätigen somit die Richtigkeit der Gleichung (8).

Die wirkliche Linienbreite folgert aus b_n wie im früheren Falle. Die Winkelbreite ergibt sich wie folgt:

$$\omega = \frac{b}{r} = \frac{\varrho\,(a-r)\,(a - 2\,\varrho\,\sin 2\,\vartheta - a\cos 2\,\vartheta)}{a\,r\sqrt{a^2 - 2\,\varrho\,a\,\sin 2\,\vartheta}} + \frac{f}{a} + \frac{\Delta D}{r}\cos 2\vartheta. \tag{8a}$$

Hier nimmt also im allgemeinen die Linienbreite mit wachsendem ϑ zu.

Diese Betrachtungen über die Linienbreite bei einem stark absorbierenden, bzw. undurchlässigen Präparat führen weiterhin auch zu einer Berechnung der Ringdurchmesserkorrekturen. Für den Abstand d_n der Innenkante der Linie von b_n von dem in der Achse reflektiert gedachten und maßgebenden Strahl MP können wir nach Fig. 5 eine exaktere Beziehung ableiten. Es ist mit bekannter Annäherung:

$$d_1 = \varrho\,\sin\alpha; \qquad d_2 = r\,\sin\varphi_1 = r\cdot\varrho/a.$$
$$\alpha = 180^0 - (2\,\vartheta + \beta); \quad \sin\alpha = \sin 2\,\vartheta\,\varrho/a + \cos 2\,\vartheta/a\,\sqrt{a^2-\varrho^2}.$$
$$d_n = d_1 + d_2 = \varrho/a\;(r + \varrho\sin 2\,\vartheta + \cos 2\,\vartheta\sqrt{a^2-\varrho^2}).$$

Von d_n ist bei endlicher Fokusbreite rf/a abzurechnen, um den Abstand des Punktes P von der Innenkante der Linie oder die wahre Linienkorrektur $2\,d$ zu erhalten. $\Delta D\cos 2\,\vartheta$ darf vernachlässigt werden. Es ist also, wenn $\Delta D\cos 2\,\vartheta/r$ vernachlässigt wird,

$$2\,d = 2\varrho/a\left[\cos 2\,\vartheta\sqrt{a^2-\varrho^2} + \varrho\sin 2\,\vartheta + r\,(1 - f/2\,\varrho)\right]. \tag{9}$$

Die wahren Ringdurchmesser erhält man also durch Abzug von $2d$ von der ausgemessenen Entfernung der Innenkanten. Für parallele Primärstrahlen, also für $a = \infty$ führt Gleichung (9) auf die in der Literatur* angegebene Korrektionsformel, die für den Fall parallelen Strahleneinfalls abgeleitet ist.

In allen bisherigen Betrachtungen bestand die Voraussetzung, daß die Blendenöffnung der Aufnahmekamera jedem Punkte des Röhrenfokus eine volle Beleuchtung des Präparates in seiner gesamten Breite gestattet. Wenn die Öffnung der Vorderblende dies nicht gestattet, hat man für die Fokusbreite f die wirksame Fokusbreite F, d. h. die Breite des Fokusbereiches einzusetzen, der noch irgendwie das Präparat zu beleuchten vermag. F berechnet man leicht in folgender Weise:

Man denke sich in Fig. 2a das Präparat mit dem Strahlenbündel um M gedreht, bis die Primärstrahlen LA bzw. LB an die Ränder der Vorderblende o anstoßen. Dann durchläuft L auf der Fokusfläche, da wegen der Kleinheit der Drehung Bogen und Tangente gleich sind, die Strecke.

$$F = \frac{o\,a + 2\,e\,y}{a - e} = \frac{o\,a + 2\,e\,\varrho \sin\gamma}{a - e}.$$

Hieraus wird nach früheren (vgl. S. 228)

$$F = \frac{o\,a + 2\,\varrho\,e\,\dfrac{a\cos 2\vartheta + r}{\sqrt{a^2 + r^2 + 2\,a\,r\cos 2\vartheta}}}{a - e}.$$

Die wirksame Fokusbreite ist also nicht nur durch die Kamera und Blendendimensionen, sondern auch durch den Präparatdurchmesser und den Abbeugungswinkel der Linie bedingt.

Entsprechend ist F im Falle des stark absorbierenden Präparates nach Fig. 5

$$F = \frac{o\,a + e\,(y_1 + y_2)}{a - e} = \frac{o\,a + e\,\varrho\,(\cos\varphi_1 + \sin\gamma)}{a - e}.$$

Hieraus wird nach S. 232

$$F = \frac{o\,a + \varrho\,e\,(1 + \cos 2\vartheta + \varrho/a \sin 2\vartheta)}{a - e}.$$

* H. Ott, Phys. ZS. **24**, 209, 1923.

In diesem Falle wird die wirksame Fokusbreite entsprechend dem Linienpaar aus der Fokusfläche doppelt mit eventueller Überdeckung herausgeblendet. Die gesamte ausgeblendete Breite beträgt dann

$$F = \frac{o\,a + 2\varrho\,e}{a - e}.$$

Diese Breite muß der Fokus mindestens haben, anderenfalls würden die beiden Hälften der Debyeaufnahme verschieden stark belichtet werden.

In der obigen Definition ist die wirksame Fokusbreite maßgebend für die Linienbreite, nicht jedoch uneingeschränkt für die Intensität. Hierfür maßgebend ist in erster Linie der Fokusbereich, in dem jeder Punkt das Präparat voll zu beleuchten vermag. Die Breiten dieser so definierten Fokusbereiche sind für das schwach bzw. stark absorbierende Präparat

$$F = \frac{o\,a - 2\varrho\,e\,\dfrac{a\cos 2\vartheta + r}{\sqrt{a^2 + r^2 + 2\,a\,r\cos 2\vartheta}}}{a - e}$$

bzw.

$$F = \frac{o\,a - \varrho\,e\,(1 + \cos 2\vartheta + \varrho/a\,\sin 2\vartheta}{a - e}.$$

Bei Verwendung eines Rundfokus oder einer Rundblende ändert sich in den für b in den Gleichungen (6), (7) und (8a) angegebenen Ausdrücken nur das dritte Glied $\Delta D' \cos 2\,\vartheta$, welches praktisch zu vernachlässigen ist. Für f ist der Durchmesser des Rundfokus bzw. der Durchmesser des von der Rundblende zugelassenen wirksamen Fokusbereiches einzusetzen, der nach den für F angegebenen Formeln aus dem Blendendurchmesser zu berechnen ist.

2. Berechnung der Linienintensitäten. Zur Berechnung der Intensitäten in einem Punkte der Debyelinie wählen wir passenderweise den gleichen Ausgangspunkt wie für die Berechnung der Linienbreite, d. h. wir betrachten zunächst die unendlich kleine Intensität dJ in der natürlichen Linienbreite, die von einem unendlich schmalen Fokus von der Breite df und der kleinen Längsdimension l, sowie der kurzen Präparatlänge p erzeugt wird. Der Fokus besitzt eine der spezifischen Belastung proportionale Flächenhelligkeit J_s. Die Intensität im Punkte P (Fig. 6) der Linie ist dann in bekannter Weise dargestellt durch den Ausdruck

$$dJ = \frac{J_s\,A\,df\,l\,p}{(a + r)^2} \int_A^B e^{-\mu(s_1 + s_2)}\,dz. \tag{10}$$

In A sind Polarisations-, Lorentz-, Struktur-, Häufigkeits- und Debyefaktor enthalten. Die Proportionalität mit l und p gilt bei deren Kleinheit in großer Annäherung. Die Berechnung des Integrals (10) soll hier mit Hilfe gewisser Vereinfachungen durchgeführt werden. Ist L' der Schnittpunkt der Randstrahlen von b_n so ist $L'MP_m$ mit großer Annäherung der Zentralstrahl der Debyelinie und P_m die Mitte von b_n. Die Bogenlinie Z kann mit sehr großer Annäherung der durch den Punkt y parallel $L'P_m$ ver-

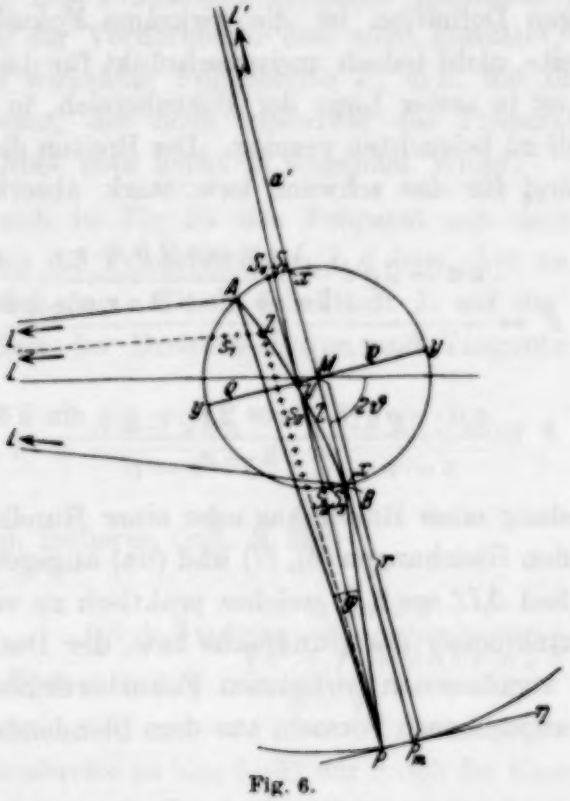


Fig. 6.

laufenden Sehne S_4S_3 gleichgesetzt werden. Wird nämlich das Primärstrahlenbündel parallel, so wird Z vollends zu einer parallel $L'P_m$ sehr nahe y verlaufenden Sehne, die wenig kleiner als Z und S_3S_4 ist. S_3S_4 und Z weichen also beide vom Grenzwert von Z in derselben Richtung um einen kleinen Betrag ab und dürfen daher gleichgesetzt werden. Die Weglängen s_1 und s_2 im Präparat sind dann ohne erheblichen Fehler für den Integralwert durch parallele Primärstrahlen zu ersetzen, die in die Richtung S_3S_4 unter dem Winkel $2\,\vartheta$ reflektiert werden. Für (10) erhalten wir dann den Ausdruck

$$dJ = \frac{J_s A\, d f l p}{(a+r)^2} \int_{S_3}^{S_4} e^{-\mu\,(f(x,y,\vartheta)\,+\,x\,+\,\sqrt{\varrho^2-y^2})}\, dx. \qquad (11)$$

Für die endliche Fokusbreite ergibt sich, Konstanz von J_e vorausgesetzt, die Intensität J im Punkte P auf der äquatorial durch die Linie gelegten η-Achse

$$J = \frac{J_e A\, a\, l\, p}{(a+r)^2\, r} \int_{\eta_2}^{\eta_1} \int_{s_3}^{s_4} e^{-\mu\,(f(x,\eta,c,\vartheta)\,+\,x\,+\,\sqrt{\varrho^2-\eta^2 c^2})}\, dx\, d\eta, \tag{12}$$

wobei η_1 bzw. $\eta_2 = \eta \pm \frac{r f}{2a}$ und $y = \eta \frac{a'}{a'+r} = \eta c$ ist. Für a' gilt

$$a' = \frac{a\, r}{\sqrt{a^2 + r^2 + 2\, a\, r \cos 2\vartheta} - a}$$

und somit ist

$$c = \frac{a}{\sqrt{a^2 + r^2 + 2\, a\, r \cos 2\vartheta}} = \frac{a}{w}.$$

Für $\mu = 0$ ist die Intensität dargestellt durch den Ausdruck

$$J = \frac{J_e A\, l\, p\, 2a}{(a+r)^2\, r} \int_{\eta_1}^{\eta_2} \sqrt{\varrho^2 - \eta^2 c^2}\, d\eta. \tag{13}$$

Dies ergibt für die Linienmitte die bezüglich η größte Intensität

$$J = \frac{J_e A\, l\, p}{(a+r)^2\, r} \left[f r \sqrt{\varrho^2 - \left(\frac{f r}{2w}\right)^2} + 2\, \varrho^2\, w \arcsin \frac{f r}{2\, \varrho\, w} \right]. \tag{14}$$

Dieser Ausdruck ist anwendbar im Bereiche

$$\frac{f r}{2w} \leqq \varrho; \quad \text{für} \quad f = \frac{2\, \varrho\, w}{r}, \tag{15}$$

also die Fokusbreite, die eine Verdopplung der natürlichen Linienbreite zur Folge hat, wird die für gegebenes ϱ erreichbare maximale Intensität erhalten, und es ist

$$J_{\max} = \frac{J_e A\, l\, p\, \varrho^2 \pi\, w}{(a+r)^2\, r}. \tag{16}$$

Jedes weitere Wachsen der Fokusbreite über den in (15) bezeichneten Wert hinaus hat nur Linienverbreiterung, aber keinen Intensitätsgewinn mehr zur Folge.

Wird eine bestimmte Schärfe, also Linienbreite b verlangt, so läßt sich aus den Gleichungen (6) und (14) das Wertepaar von ϱ und f ermitteln,

welches das verlangte b und für J in Gleichung (14) ein Maximum ergibt. Es ist nämlich $f = \dfrac{ba - 2\varrho w}{r}$, da $\Delta R \cos 2\vartheta$ wegen der Kleinheit von l und p unberücksichtigt bleiben kann, und nach einigen Umformungen, wenn man diesen Wert in (14) einträgt,

$$J = \frac{J_s A l p b^3 a^2}{16 w r (a+r)^2} \left[2(2-n)\sqrt{n-1} + n^2 \arcsin \frac{2-n}{n} \right] \qquad (17)$$

gültig für $2 \geqq n \geqq 1$, wobei $\varrho = nab/4w$ gesetzt ist. Im Geltungsbereich $2 \geqq n \geqq 1$ hat n keinen Extremwert, sondern J wächst stetig von 0 bis $\dfrac{J_s A l p b^2 \pi a^2}{32 r w (a+r)^2}$, wenn n von 2 bis 1 variiert. Für $n < 1$ ist Gleichung (17) nicht mehr anwendbar, aber es ist klar, daß J dann kleiner wird. Das Intensitätsmaximum wird also mit $n = 1$ erreicht, und es ist dann

$$\varrho = \frac{ab}{4w} \quad \text{und} \quad f = \frac{ab}{2r}. \qquad (18)$$

Diese Werte für ϱ und f stellen also bei der gewünschten Linienbreite b bezüglich Intensität die optimalen Abmessungen dar.

Für $\mu > 0$ ist die Berechnung des Ausdrucks (12) bei beliebigem ϑ sehr umständlich und soll daher auf die Fälle $2\vartheta = 0^0$, $2\vartheta = 90^0$ und $2\vartheta = 180^0$ beschränkt bleiben. Wir erhalten im Falle $2\vartheta = 0^0$

$$dJ = \frac{2 J_s A l p d f}{(a+r)^2} e^{-2\mu\sqrt{\varrho^2 - \eta^2 c^2}} \sqrt{\varrho^2 - \eta^2 c^2}.$$

dJ hat ein Maximum für $\eta = 0$, solange $\mu\varrho \leqq 0{,}5$. Wenn $\mu\varrho > 0{,}5$, existieren zwei Maxima für $\eta = \pm 1/2\, c\mu \sqrt{4\mu^2\varrho^2 - 1}$.
Für J erhalten wir den Ausdruck

$$J = \frac{J_s A l p a}{(a+r)^2 r} \Bigg[\eta \sqrt{\varrho^2 - \eta^2 c^2} + \varrho^2/c \arcsin \eta c/\varrho \Bigg]_{\eta - \frac{fr}{2a}}^{\eta + \frac{fr}{2a}} - 4\mu\varrho^2\eta + 4/3\,\mu\eta^3 c^2 \cdots \Bigg]. \qquad (19)$$

Dieser Ausdruck erreicht wieder für $\eta = 0$ und $f = 2\varrho w/r$ sein Maximum, welches dann auch das absolute Linienmaximum darstellt. Es ist dann

$$J_{\max} = \frac{J_s A l p \varrho^2}{(a+r) r} \left[\pi - \frac{16}{3}\mu\varrho + \frac{3}{4}\mu^2\varrho^2\pi - \frac{64}{45}\mu^3\varrho^3 \cdots \right]. \qquad (19a)$$

Im Falle $2\vartheta = 90^0$ ist

$$dJ = \frac{J_e A l p\, df}{(a+r)^2}\, e^{-\mu(\sqrt{\varrho^2-\eta^2c^2}-\eta c)} \int_{+\sqrt{\varrho^2-\eta^2c^2}}^{-\sqrt{\varrho^2-\eta^2c^2}} e^{-\mu(x+\sqrt{\varrho^2-x^2})}\, dx.$$

dJ besitzt zwei zwischen $\eta = 0$ und $\eta = \pm\varrho$ gelegene ungleiche Maxima. Für J erhalten wir

$$J = \frac{J_e A l p a}{(a+r)^2 r}\Big[\eta\sqrt{\varrho^2-\eta^2c^2} + \varrho^2/c \arcsin \eta c/\varrho - 2\mu\varrho^2\eta + 2/3\,\mu\eta^3c^2 + \mu/c\cdot 2/3\,(\varrho^2-\eta^2c^2)^{3/2} - \mu\varrho^2\big(1/c\sqrt{\varrho^2-\eta^2c^2} - \eta \arcsin 1/\varrho\sqrt{\varrho^2-\eta^2c^2}\big)\cdots\Big]_{\eta+\frac{fr}{2a}}^{\eta-\frac{fr}{2a}} \quad (20)$$

Das Maximum wird wieder für $\eta = 0$ und $f = 2\varrho w/r$ erreicht und ist

$$J_{max} = \frac{J_e A l p \varrho^2\sqrt{a^2+r^2}}{(a+r)^2 r}\Big[\pi - \frac{8}{3}\mu\varrho + \frac{9}{8}\mu^2\varrho^2\pi - \frac{32}{9}\mu^3\varrho^3\cdots\Big]. \quad (20\,a)$$

Im Falle $2\vartheta = 180^0$ ist

$$dJ = \frac{J_e A l p\, df}{(a+r)^2 2\mu}\,(1 - e^{-4\mu\sqrt{\varrho^2-x^2}}).$$

dJ hat stets ein Maximum für $\eta = 0$. Für J erhalten wir

$$J = \frac{J_e A l p a}{(a+r)^2 r}\Big[\eta\sqrt{\varrho^2-\eta^2c^2} + \varrho^2/c \arcsin \eta c/\varrho - 4\mu\varrho^2\eta - 4/3\,\mu\eta^3c^3\cdots\Big]_{\eta+\frac{fr}{2a}}^{\eta-\frac{fr}{2a}}. \quad (21)$$

Das Maximum für $\eta = 0$ und $f = 2\varrho w/r$ ist

$$J_{max} = \frac{J_e A l p \varrho^2\,(a-r)}{(a+r)^2 r}\Big[\pi - \frac{16}{3}\mu\varrho + \mu^1\varrho^2\pi - \frac{128}{45}\mu^3\varrho^3\cdots\Big]. \quad (21\,a)$$

Die optimalen Werte für ϱ und f bei gegebener Linienbreite lassen sich jetzt nicht mehr allein durch eine entsprechende Erweiterung der Gleichung (17) bestimmen. Die Erweiterung der Gleichung (17) durch Glieder mit steigenden Potenzen von μ zeigt nur, daß im Bereich $2 \geqq n \geqq 1$ kein Maximum existiert, wohl aber ist nunmehr ein Maximum für $n < 1$ möglich, welches

aus $\partial J/\partial \varrho = 0$ für die Gleichungen (19a), 20a), (21a) zu berechnen ist. So erhält man im Falle $2\,\vartheta = 0$ bzw. kleiner ϑ das Intensitätsmaximum für $\mu\varrho \cong 0{,}48$, im Falle $2\,\vartheta = 90^0$ für $\mu\varrho \cong 0{,}79$ und im Falle $2\,\vartheta = 180^0$ für $\mu\varrho \cong 0{,}48$. Die optimalen Werte für ϱ und f betragen so z. B. für kleine oder große ϑ

$$\varrho \cong 0{,}48/\mu \quad \text{und} \quad f = 0{,}96\, w/\mu r. \tag{22}$$

b ist dann $\sim 1{,}92\, w/\mu a$; die Bedingungen (22) gelten also für $\mu = \infty$ bis $\mu \cong 1{,}92\, w/ab$; für $\mu < 2{,}2\, w/ab$ gelten dann die Bedingungen (18).

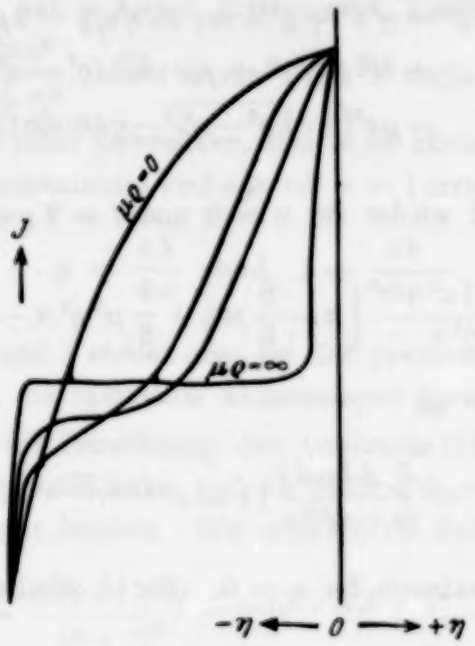


Fig. 7.

Es entsteht hier die Frage, wieweit es praktisch Wert hat, für f den theoretisch optimalen Wert der Bedingungen (18) bzw. (22) einzuhalten.

Dies hängt von dem Abfall der mit abnehmendem f sich von der Mitte verlagernden und abnehmenden Maximalintensität ab. Da die diesbezüglichen Berechnungen recht umständlich sind, mögen diese Verhältnisse mit Hilfe der Gleichungen (14), (19), (20), (21) mehr anschaulich erörtert werden.

Die Intensitätsverteilung in der Linie läßt sich aus den Gleichungen (19), (20), (21) ableiten.

Für $2\,\vartheta = 0^0$ ist die Intensitätsverteilung stets streng symmetrisch, bei kleinem $\mu\varrho$ auch annähernd für kleine ϑ. Mit wachsendem $\mu\varrho$ wird

solange $f = \frac{2\varrho w}{r}$ das Maximum in der Linienmitte immer steiler (Fig. 7). Wenn $f < \frac{2\varrho w}{r}$ wird, flacht sich das Maximum wieder ab und kann sich für großes $\mu\varrho$ in eine Senke verwandeln, so daß die Linie in zwei Komponenten zerfällt, die zusammen die in Gleichung (6) angegebene Breite besitzen. Für Linien von kleinem ϑ wäre es also zweckmäßig, auch bei großem $\mu\varrho$ $f = \frac{2\varrho w}{r}$ zu wählen, um dadurch eine einheitliche Linie mit erhöhter Intensität in der Mitte zu erzeugen.

Im Falle $2\vartheta = 90^0$ folgt aus Gleichung (20) eine Dissymmetrie der Intensitätsverteilung, die mit wachsendem $\mu\varrho$ zunimmt. Wenn $f < \frac{2\varrho w}{r}$, kann wieder die Linie in zwei hier ungleich intensive Komponenten zerfallen, von denen die Innenkomponente bei großem $\mu\varrho$ praktisch verschwindet. Die wirklich in Erscheinung tretende Linienbreite wird dann kleiner als die theoretisch errechnete. Es könnte daher f hier an sich klein gewählt werden, da durch die volle Breite der Außenkomponente im allgemeinen kein Intensitätsgewinn erzielt wird. Wenn aber die Außenkomponente durch Ausblendung eingeschränkt werden soll, darf nach S. 234, f eine bestimmte Größe nicht unterschreiten.

Im Falle $2\vartheta = 180^0$ herrscht wieder strenge Symmetrie der Intensitätsverteilung, unabhängig von $\mu\varrho$. Die Linienbreite entspricht hier wieder der in Gleichung (6) oder (8) angegebenen Berechnung.

Für großes $\mu\varrho$ erweist es sich also bei Abbeugungswinkeln in der Nähe von 0 und 180^0 als vorteilhaft, $f = \frac{2\varrho w}{r}$ zu wählen. Bei Abbeugungswinkeln in der Umgebung von 90^0 kann f kleiner gewählt werden.

Für kleines $\mu\varrho$ läßt sich aus den Gleichungen (14), (19), (20), (21) leicht der Gang der auf die Linienmitte fallenden Maximalintensität mit variierendem f darstellen.

In Fig. 8 ist ein Beispiel des Kurvenverlaufs der Gleichungen (14), (19) und (20) gegeben. Der Verlauf ist im wesentlichen linear, und man hat also mit etwa der gleichen Annäherung nach den Bedingungen (18) bzw. (22) zu wählen, mit der man die maximal erreichbare Intensität zu erhalten wünscht.

Eine gleiche Angabe über die günstigste Dimensionierung, wie wir sie in den bisherigen Betrachtungen für f und ϱ erhalten haben, bleibt noch für die Längsdimensionen von Brennfleck und Präparat zu gewinnen

übrig. In Gleichung (10) und den folgenden war die Intensität in erster Annäherung l und p proportional gesetzt. Dies gilt naturgemäß nur in gewissen Grenzen, hinreichend genau aber dann, wenn Δb in Gleichung (5) klein gegen b gehalten wird, was für die Begrenzung von l und p a priori

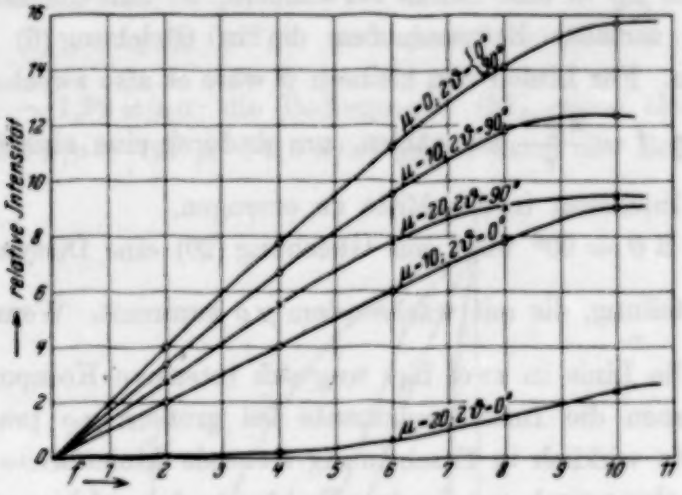


Fig. 8.

maßgebend ist. Wir setzen $\Delta b = n b\,(n \ll 1)$ und erhalten für kleines ϑ, wenn α klein und $\cos\alpha = 1$ angenommen wird,

$$d = 2\sqrt{\frac{n b}{\cos 2\vartheta}\left(2 r \sin 2\vartheta - \frac{n b}{\cos 2\vartheta}\right)} = \frac{p\,(a + r\cos 2\vartheta) + r l \cos 2\vartheta}{a}. \quad (23)$$

Wir setzen $J = k \cdot l \cdot p$ und erhalten bei Gültigkeit der Nebenbedingung (23) ein Maximum für J, wenn

$$l = \frac{a}{r\cos 2\vartheta}\sqrt{\frac{n b}{\cos 2\vartheta}\left(2 r \sin 2\vartheta - \frac{n b}{\cos 2\vartheta}\right)}$$

und

$$p = \frac{a}{a + r\cos 2\vartheta}\sqrt{\frac{n b}{\cos 2\vartheta}\left(2 r \sin 2\vartheta - \frac{n b}{\cos 2\vartheta}\right)}$$

ist.

Für $2\vartheta = 90^0$ ist $n b = p\,(p + l)/4\,a$. Diese Nebenbedingung hat ein Maximum für $p = 0$ und $l = \infty$ zur Folge. Für $2\vartheta = 180^0$ gilt dasselbe wie für $2\vartheta = 0^0$. Die günstigsten Abmessungen von l und p wären also genau genommen für jedes ϑ andere. Wählt man für l und p diejenigen Abmessungen, die dem Debyering senkrecht zur Äquatorebene gleiche Breite geben wie in der Äquatorebene, so ist

$$d = \frac{b}{\cos 2\vartheta} = \frac{p\,(a + r\cos 2\vartheta) + l r \cos 2\vartheta}{a}. \quad (24)$$

Die Nebenbedingung (24) ergibt das Intensitätsmaximum für

$$l = \frac{a\,b}{2\,r\cos 2\,\vartheta} \quad \text{und} \quad p = \frac{a\,b}{2\cos 2\,\vartheta\,(a + r\cos 2\,\vartheta)}.$$

Man wählt nun passenderweise für l den kleinsten Wert $l = ab/2\,r = f$ und $p = ab/2\,(a + r)$.

An Stelle $l = f$ gibt man ja in bekannter Weise dem Fokus die wirkliche Länge $l/\sin\alpha$ und visiert die Anodenebene unter dem Winkel α an, wodurch die Intensität $1/\sin\alpha$ mal so groß wird, ohne daß die wirksame Fokuslänge wächst (Goetzeprinzip). Der Winkel α wird wegen der Intensitätsabnahme nicht unter 10^0 gewählt werden, so daß die wirkliche Fokuslänge etwa $6\,f$ wird. Man erhält also im Falle einer Spaltblende für den zu verwendenden Röhrenfokus bzw. seinen durch die Blendenöffnung bestimmten wirksamen Bereich eindeutig die optimalen Dimensionen in Gestalt eines Rechtecks mit den Seiten $ab/2\,r$ und $6\,ab/2\,r$. Es leuchtet ein, daß ökonomisch die günstigsten Verhältnisse dann vorliegen, wenn der Röhrenfokus die obengenannten Rechteckdimensionen wirklich besitzt oder bei notwendiger Ausblendung möglichst kleine Partien von ihm ausgeschaltet werden. Es läßt sich unschwer zeigen, daß die rechteckige Form des Brennflecks (sogenannter Strichfokus) in allen Fällen der Kreisform ökonomisch überlegen ist. Bei gleich großer maximaler zpezifischer Belastung ist die ungenutzte, in Fig. 9 weitschraffiert angedeutete Fläche wesentlich kleiner als die ungenutzte engschraffierte Fläche beim Rundfokus. Dies gilt, wenn auch in geringerem Maße, für eine Lochblende, die die gestrichelte Ellipsenfläche auf der Anode ausblendet. Sehr leicht kann beim Rundfokus der Fall eintreten, daß er bei dieser Dimensionierung die maximale spezifische Belastung nicht mehr aufzunehmen vermag, und dann entweder verkleinert oder geringer spezifisch belastet werden muß. In beiden Fällen ergibt sich dann außer einer Verschwendung von Röhrenstrom der zweite bedeutendere Nachteil einer ausgesprochenen Minderleistung gegenüber dem Strichfokus.

Fig. 9.

Rechnerische und experimentelle Angaben über diese Minderleistung werden später mitgeteilt werden.

Zusammenfassung. Es wird eine Formel zur Berechnung der Breite einer Debyelinie aus Präparat- und Fokusdimensionen sowie Präparat-Fokusdistanz und Filmzylinderradius angegeben. Für sehr stark absorbierende Präparate wird eine Korrektionsformel für den Ringdurchmesser

abgeleitet, die die Divergenz des Primärstrahlenbündels berücksichtigt. Die für eine bestimmte Linienbreite erforderliche Ausblendung wird rechnerisch ermittelt und ergibt sich unter anderem auch als Funktion des Abbeugungswinkels.

Die Intensität in der Debyelinie wird als Funktion von Breite und Länge eines rechteckigen Fokus und des Abstandes von der Linienmitte dargestellt. Das absolute Maximum der Linienintensität wird stets mit der Fokusbreite erreicht, die eine Verdopplung der natürlichen Linienbreite verursacht, und fällt dann stets auf die Linienmitte. Bei gegebener Linienbreite wird ebenso das Intensitätsmaximum im Falle $\mu = 0$ bzw. kleinem μ mit derjenigen Fokus- und Präparatbreite erreicht, bei denen gerade eine Verdopplung der natürlichen Linienbreite stattfindet. Diese optimalen Fokus- und Präparatbreiten werden errechnet. Wenn μ groß ist, tritt das Intensitätsmaximum im Falle $2\,\vartheta = 0$ für $\mu\varrho \cong 0{,}48$, im Falle $2\,\vartheta = 90^0$ für $\mu\varrho \cong 0{,}79$ und im Falle $2\,\vartheta = 180^0$ für $\mu\varrho \cong 0{,}48$ auf. Weiterhin werden die günstigsten Fokus- und Präparatlängen diskutiert und als günstigste Brennfleckform die Dimensionen eines langgestreckten Rechtecks gefunden.

Hamburg, Röntgenlaboratorium der C. H. F. Müller A. G.

Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte.

Von **F. London** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1930.)

Die Molekularkräfte zerlegen sich in drei wesentlich verschiedene Bestandteile, von denen zwei, als Keesomscher Richteffekt und Debyescher Induktionseffekt, mutatis mutandis bereits früher untersucht wurden. Hinzu tritt als dritter Bestandteil der Wechselwirkung die kurzperiodische gegenseitige Störung der inneren Elektronenbewegung der Moleküle, welcher Beitrag bei den einfachsten nichtpolaren und auch noch bei schwach polaren Molekülen den Hauptbestandteil der Molekularattraktion darstellt. Er macht insbesondere die früher unvermeidliche Annahme einer Quadrupolstruktur der Edelgase entbehrlich. Die rein theoretische Bestimmung der Molekularkräfte, welche als Störungseffekte zweiter Ordnung zu behandeln sind, ist naturgemäß kaum auszuführen; dagegen lassen sich die Kräfte auf Grund ihres theoretischen Zusammenhanges mit den f-Werten der Dispersionsformel aus optischen Messungen abschätzen. Die so abgeschätzten Kräfte ergeben mit derjenigen Genauigkeit, mit der sie selbst sichergestellt sind, das van der Waalssche Attraktionsglied der empirischen Zustandsgleichung.

§ 1. Einleitung. Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, einen allgemeinen Überblick über die Kräfte zwischen Molekülen* vom Gesichtspunkt der Quantenmechanik zu gewinnen. Es werden vor allem Kräfte in großen und mittleren Molekülabständen im Vordergrund der Untersuchung stehen. Für kleine Distanzen werden die Rechnungen naturgemäß sehr verwickelt, so daß man kaum hoffen kann, in absehbarer Zeit dort genaueren Aufschluß auf rein theoretischem Wege zu gewinnen; man wird deshalb auf diesem Gebiete halbempirische Verfahren bis auf weiteres nicht entbehren können. Aber anders als bei den interatomaren Kräften richtet sich hier das physikalische Interesse nicht so sehr auf die dynamischen Verhältnisse in kleinen Distanzen; es genügen diesbezüglich verhältnismäßig grobe Annahmen, wie etwa die einer harten Molekülloberfläche für einen ersten Überblick. Unser Ziel ist es vor allem, die in der Gasgleichung

* Wir benutzen hier die Bezeichnung „Molekül" in ihrer ursprünglichen engeren Bedeutung ausschließlich für ein Gebilde von Atomen, welches keine freien Valenzen besitzt. In der spektroskopischen und quantentheoretischen Systematik hat sich diese Abgrenzung etwas verwischt; man pflegt sich dort allgemein für das gesamte Termsystem eines Gebildes zu interessieren, das nur hinsichtlich seiner Bestandteile aus Elektronen und Kernen charakterisiert ist. Bei der Systematik der dynamischen Wirkungen aber ist es das Gegebene, den Begriff des Moleküls so zu fassen, daß er nicht nur ein bloßes Beieinander von Partikeln, daß er vielmehr gleichzeitig eine dynamische Charakteristik ausspricht.

sich zeigende Molekularattraktion theoretisch zu fundieren, welche als Kraft von verhältnismäßig großer Reichweite angesehen wird, und die bekanntlich für den Übergang der Aggregatzustände flüssig-gasförmig maßgebend ist. Wir begrenzen unsere Aufgabe dahingehend, daß wir diese Kräfte hier nur größenordnungsmäßig an der Erfahrung erproben, daß wir dagegen den Einbau dieser Kräfte in die komplizierten genaueren Formen der Zustandsgleichung späteren spezielleren Untersuchungen überlassen, da das hier viel zu weit führen würde. In diesem Punkte also sind unsere Angaben als erste Orientierungen und durchaus nicht als das Letzte, was man darüber wird sagen können, zu betrachten.

Während die interatomaren Kräfte von der klassischen Mechanik in keiner Weise auch nur korrespondenzmäßig erfaßt werden können, dürften die im folgenden betrachteten Molekularkräfte nicht so sehr der Quantenmechanik eigentümlich sein. Daß wir auf diesen Gegenstand in extenso jetzt eingehen, nachdem er bereits vor etwa 10 Jahren in einer Reihe von Arbeiten* eingehend behandelt wurde, hat seinen Grund darin, daß die Idealisierungen, welche unter den damaligen Modellvorstellungen diskutabel waren (mit statischen, polarisierbaren Ladungsanordnungen), heute in keiner Weise mehr befriedigen.

Man hat damals geglaubt, den Edelgasen bei der Erklärung der van der Waalsschen Attraktion Quadrupolmomente von nicht unbeträchtlicher Größe beilegen zu dürfen, während wir heute zu wissen glauben, daß die Edelgase keine konstanten Multipole tragen, sondern Kugelsymmetrie besitzen.

Bei den nicht-polaren zweiatomigen Molekülen wäre an sich die Quadrupolvorstellung auch den heutigen Vorstellungen gemäß. Aber speziell bei H_2 kann man das Quadrupolmoment ziemlich genau berechnen und bekommt für das wellenmechanische Modell ein erheblich kleineres Moment, als es damals aus der Größe der van der Waalsschen Attraktion rückwärts erschlossen wurde und welches allerdings mit dem des früheren H_2-Modell von Bohr und Debye ganz gut übereingestimmt hatte (vgl. Tabelle 1). Hierbei besteht zwischen der für die Wechselwirkung maßgebenden Größe τ und den Komponenten Θ_x, Θ_y, Θ_z des auf Hauptachsen bezogenen Quadrupolmoments der Zusammenhang

$$\tau^2 = \Theta_x^2 + \Theta_y^2 + \Theta_z^2 - \Theta_x\Theta_y - \Theta_y\Theta_z - \Theta_z\Theta_x.$$

* Vor allem P. Debye, Phys. ZS. **21**, 178, 1920; **22**, 302, 1921; W. H. Keesom, Proc. Amsterdam **18**, 636, 1915; **23**, 939, 1920; **24**, 162, 1921; Phys. ZS. **22**, 129, 643, 1921; F. Zwicky, ebenda **22**, 449, 1921; H. Falkenhagen, ebenda **23**, 87, 1922.

Tabelle 1. Quadrupolmomente von H_2 nach verschiedenen Theorien.

	Quadrupolmoment τ
Aus der van der Waalsschen Attraktion .	$3{,}2$ bzw. $5{,}6 \cdot 10^{-26}$ (Debye) $1{,}17 \cdot 10^{-26}$ (Keesom)
Bohr-Debye-Modell	$2{,}03 \cdot 10^{-26}$
Wellenmech. Modell (erste Näherung) . . .	$0{,}39 \cdot 10^{-26}$

Da die van der Waalssche Attraktion unter den damals zugrunde gelegten Vorstellungen proportional dem Quadrat des Quadrupolmoments ist, erhielte man für das wellenmechanische Modell unter sonst gleichen Verhältnissen nur $^1/_9$ (nach Keesom) bzw. $^1/_{67}$ bzw. $^1/_{206}$ (nach Debye) des wirklichen Wertes der Konstanten a der van der Waalsschen Gleichung. Das wellenmechanische Modell hat eine wesentlich gleichmäßigere Ladungsverteilung als das Bohr-Debye-Modell. Charakteristischerweise hat das Hauptmoment des letzteren in der Kernverbindungslinie umgekehrtes Vorzeichen als in der dazu senkrechten Richtung, bei dem wellenmechanischen Modell dagegen gleiches Vorzeichen. Der wellenmechanische Wert wurde unter Zugrundelegung der von Heitler und dem Verfasser verwandten Eigenfunktion „nullter Näherung" des Moleküls berechnet. Da dieselbe die Dissoziationsenergie mit einer Genauigkeit von etwa 25% liefert, ist auch für den angegebenen Quadrupolwert keine größere Genauigkeit zu beanspruchen. Aber jedenfalls geht aus dieser Betrachtung hervor, daß die früher plausiblen Quadrupolmomente für H_2 — und dasselbe dürfte für die noch erheblich größer angenommenen Momente von N_2, O_2, Cl_2 gelten — nicht mit den Ladungsverteilungen der heute bevorzugten Modellvorstellungen verträglich sind, daß die von ihnen bedingten dynamischen Wirkungen nur einen kleinen Teil der van der Waalsschen Attraktion übernehmen können, daß dieselben bei Edelgasen insbesondere überhaupt nicht in Betracht kommen, daß es also noch andere, und zwar wesentlich stärkere Kraftwirkungen geben muß, welche nicht an die Existenz eines molekularen Quadrupols ausschließlich geknüpft sein können. Das ist in der Tat der Fall.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit haben Eisenschitz und der Verfasser gezeigt, daß zwischen den kugelsymmetrischen H-Atomen in großer Entfernung Anziehungskräfte bestehen, deren Potential der sechsten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional ist, und welche daher die früher betrachteten und nur unter Antizipation polarisierbarer Quadrupolmoleküle überhaupt auftretenden Kräfte (mit einem Potential

umgekehrt proportional der achten Potenz der Entfernung) auf große Distanzen unter allen Umständen überwiegen*. Es zeigt sich nun, daß sich diese Wirkungen, die man selbst für die einfachsten Moleküle kaum je wird direkt berechnen können, aus spektroskopischen Daten und der Kenntnis der Molrefraktion leicht abschätzen lassen, und daß diese Kräfte mit derjenigen Genauigkeit, mit der sie selbst bestimmt sind, die van der Waalssche Attraktion nicht nur bei den kugelsymmetrischen Edelgasen darstellen, sondern auch einen wesentlichen Teil der Attraktion bei zweiatomigen nicht-polaren und sogar der schwach polaren Moleküle bilden.

Der hier entwickelten Theorie ist eigentümlich, daß sie wirklich einer — wenn auch gegenwärtig noch sehr rohen — Kontrolle fähig ist, da sie eine Beziehung zwischen lauter meßbaren Größen darstellt. Sie exponiert sich damit erheblich mehr als die früheren Theorien, welche als wesentliche Ursache der Attraktionskräfte für nichtpolare Moleküle ein molekuläres Quadrupolmoment voraussetzten; da dasselbe jedoch theoretisch wie experimentell bisher kaum zu bestimmen war, sah man den Hauptwert der früheren Theorien gerade darin, daß sie rückwärts die unbekannten Quadrupole erstmalig aus den van der Waalsschen Konstanten zu berechnen gestatteten. Es war eine petitio principii, wenn man damals dazu geführt wurde, auch den Edelgasen Quadrupole, und zwar zum Teil recht beträchtliche (z. B. für Xenon $18{,}9 \cdot 10^{-26}$) beizulegen.

§ 2. Allgemeine Systematik der intermolekularen Kräfte. Für die Betrachtung der Molekularkräfte, wie wir sie hier vorschlagen, ist charakteristisch, daß sie die Molekularattraktion — im Gegensatz zu den chemischen Kräften — als einen Störungseffekt zweiter Ordnung darstellt. Das erweist sich als streng richtig für die einatomigen Edelgase, denn dieselben sind kugelsymmetrisch. Bei mehratomigen Molekülen bedeutet es eine durchaus legale Vernachlässigung. Ein solches Molekül ist im niedrigsten Rotationszustand** ($J = 0$) kugelsymmetrisch, für $J = 1$ besteht allerdings nur Quadrupolsymmetrie***, $J = 2$ Oktupolsymmetrie usw. Abgesehen davon, daß diese Zustände außer für $J = 1$ bereits eine so hohe

* R. Eisenschitz und F. London, ZS. f. Phys. **60**, 491, 1930. Im folgenden l. c. bezeichnet. Schon früher sind derartige Wirkungen in einer Untersuchung von S. C. Wang aufgetreten (Phys. ZS. **28**, 663, 1927), ohne jedoch in ihrer Bedeutung erkannt worden zu sein.

** J bezeichnet die Rotationsquantenzahl des Moleküls.

*** Wegen der Dichteverteilung $\cos^2\vartheta$ bzw. $\sin^2\vartheta$ der Kugelfunktionen P_1^0 bzw. P_1^1.

Symmetrie besitzen, daß ihre Wechselwirkung gegenüber den uns interessierenden Kräften unter allen Umständen zu vernachlässigen ist, wird man meist über die räumlichen Orientierungen der Moleküle zu mitteln haben, so daß sich der außerordentlich kleine Fehler, den man ursprünglich bei dieser Vernachlässigung begeht, jedenfalls nachträglich kompensiert. Selbstverständlich hat es auch in der Quantenmechanik seinen guten Sinn, von Dipolmolekülen usw. zu reden. Daß diese Gebilde zunächst scheinbar eine größere Symmetrie zeigen, beruht darauf, daß die quantenmechanische Beschreibung bereits eine Mittelung über alle Phasen vorwegnimmt.

Wir werden hier von der Tatsache der Entartung absehen dürfen, welche auf der Gleichheit der Bestandteile der Moleküle (Elektronen und Kerne) beruht. Denn diese Entartung spaltet erst bei kleinen Distanzen auf und führt nur zu Kräften kurzer Reichweite (Valenzkräften). Einzig die wirkliche Resonanzentartung zwischen zwei Systemen, die ein Energiequant austauschen können, werden wir gelegentlich genauer zu berücksichtigen haben. Wir schließen uns im folgenden unmittelbar an die Betrachtungen von R. Eisenschitz und dem Verfasser (l. c., II, § 3) an. Die Störungsenergie zweiter Ordnung, welche die Wechselwirkung eines Moleküls im Zustand k mit einem anderen im Zustand l beschreibt, wird bekanntlich, wenn man von Entartungen absieht, durch den Ausdruck gegeben:

$$\mathcal{E}_{kl}^{(2)} = \sum_{k',l'}{}' \frac{|V_{kl,k'l'}|^2}{E_k + E_l - E_{k'} - E_{l'}}. \tag{1}$$

Σ' besagt, daß Summanden mit verschwindendem Nenner wegzulassen sind. $V_{kl,k'l'}$ bedeutet die Matrix der Wechselwirkungsenergie, sie ist von der Moleküldistanz R explizite abhängig. Wenn man mit V den Operator der Wechselwirkung, mit ψ_k bzw. φ_l die Eigenfunktionen der einzelnen Moleküle und die Eigenwerte mit E_k bzw. E_l bezeichnet, so ist $V_{kl,k'l'}$ definiert durch

$$V_{kl,k'l'} = \int \overline{\psi}_k \varphi_l [V \psi_{k'} \varphi_{l'}] \, d\tau_1 \, d\tau_2, \tag{2}$$

wobei über den Konfigurationenraum beider Moleküle bei festgehaltener Lage der Molekülschwerpunkte integriert wird. Die Schwerpunktskoordinaten werden hierbei als Parameter behandelt. Entwickeln wir den Ausdruck (2) nach Potenzen des reziproken Abstandes R der Molekülschwerpunkte, so erhalten wir eine Reihe, welche mit $1/R^3$ beginnt, da die Moleküle als ungeladen vorausgesetzt sind:

$$V_{kl,k'l'} = \frac{\mu_{kk'}\mu_{ll'}}{R^3} P_3 + \frac{\tau_{kk'}\mu_{ll'}}{R^4} P_4 + \frac{\mu_{kk'}\tau_{ll'}}{R^4} P_4' + \frac{\tau_{kk'}\tau_{ll'}}{R^5} P_5. \tag{3}$$

Hierbei bedeutet $\mu_{kk'}$ das zu der Ladungsverteilung $\psi_k \bar{\psi}_{k'}$ gehörende Dipolmoment (= 0 bei sogenannten verbotenen Übergängen), $\tau_{kk'}$ entsprechend das Quadrupolmoment usw. P_3, P_4 ... sind Funktionen von der Größenordnung 1 der räumlichen Orientierung der betreffenden Multipole, deren genaue Form uns erst später interessieren wird. Wir werden uns im folgenden hauptsächlich auf das erste Glied dieser Entwicklung beschränken, welches im allgemeinen den Ausschlag gibt, wenngleich im Auge zu behalten ist, daß auf die hier in Frage kommenden relativ kleinen Distanzen auch die höheren Multipole eine erhebliche Rolle spielen können. Das erste Glied liefert einen Beitrag zur Wechselwirkung (1), welcher proportional R^{-6} ist, und zwar, wie wir sogleich zeigen, für den Normalzustand stets Anziehung.

Der Ausdruck (1) der Störungsenergie ist nur so lange korrekt, als die Energiedifferenz im Nenner wesentlich größer ist als das zugehörige Matrixelement des Zählers:

$$|V_{kl,k'l'}| \ll |E_k + E_l - E_k - E_l|. \tag{4}$$

Bei zweiatomigen Molekülen mit Dipolmoment ist diese Bedingung nur auf große Distanzen erfüllt. Denn die Rotationszustände derselben liegen ziemlich dicht; bei Moleküldistanzen kleiner als etwa 5 bis 10 Å ist bereits die Bedingung (4) nicht mehr erfüllt. Wir werden daher das Störungsverfahren von vornherein diesen Verhältnissen anzupassen haben. Die Methode ist im wesentlichen die Verallgemeinerung eines Verfahrens, welches Kallmann und der Verfasser zur Untersuchung der Energieübertragung zwischen zwei Systemen bei unscharfer Resonanz verwandt haben*; wir bezeichnen diesen Fall als eine „unscharfe Entartung" und behandeln ihn in § 7 und 8. Wie bei der echten Entartung ist — um das Resultat der Untersuchung vorwegzunehmen — auch für die unscharfe Entartung charakteristisch, daß Energiestörungen von erster Ordnung, d. h. von der Größenordnung der ersten Potenz der Elemente der Störungsmatrix auftreten können, obwohl alle Diagonalelemente der Störungsmatrix verschwinden. Man erhält auf mittlere Distanzen z. T. Wechselwirkungen, deren Potential sich wie R^{-3} verhält, solange ihr Wert den Abstand der Rotationsterme übertrifft, um bei großen Abständen schließlich asymptotisch wie R^{-6} abzufallen. Einen nennenswerten Beitrag liefert aber nur das tiefste Rotationsniveau; diese Kräfte äußern sich daher nur bei hinlänglich niedriger Temperatur.

Bei zweiatomigen Molekülen ohne Dipolmoment (H_2, O_2, N_2, Cl_2 usw.) liegen die Rotationszustände zwar ebenfalls dicht, aber die zu-

* H. Kallmann und F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 207, 1929.

gehörigen $\mu_{k\,k'}$, verschwinden für die Übergänge zwischen diesen Zuständen. Die Reihenentwicklung (3) beginnt also für diese (optisch verbotenen) Übergänge erst mit dem dritten Gliede, welches im allgemeinen nur einen kleinen Beitrag liefern dürfte. Da man sich im allgemeinen auf die Dipolglieder wird beschränken können, werden gewöhnlich bei diesen Molekülen nur diejenigen Zustände in der Summe (1) zu berücksichtigen sein, welche aus dem betrachteten, dem Grundzustand benachbarten Zustand durch einen Elektronensprung hervorgehen. Immerhin wird man unter Umständen auch hier an das Vorhandensein einer unscharfen Entartung der Rotationsterme zu denken haben.

Es ist von vornherein vorauszusehen, daß diejenigen Glieder, welche aus den Grundzuständen ($k = 0$, $l = 0$) nur durch kleine Sprünge hervorgehen (wir denken dabei in erster Linie nur an die Rotationssprünge, nicht an die Oszillationssprünge), bei genügend hohen Temperaturen im Mittel überhaupt keinen Effekt bewirken. Denn wenn man alle Zustände k und l als gleichwahrscheinlich betrachten kann ($kT \gg |E_k + E_l - E_{k'} - E_{l'}|$), liefert die Mittelung von (1) über k und l Null, da die Summanden von (1) in (k, l) und (k', l') antisymmetrisch sind, und dieses Resultat behält seine Gültigkeit auch dann, wenn die Bedingung (4) nicht mehr erfüllt ist. Ähnlich wie in der Theorie der Dielektrizitätskonstanten, aber in verschiedener Hinsicht komplizierter, liefert im wesentlichen nur der Überschuß der in den tiefsten Zuständen befindlichen Moleküle einen temperaturabhängigen Einfluß; und zwar ergibt sich hierbei stets Anziehung. Denn da der tiefste Zustand dadurch charakterisiert ist, daß alle Nenner von (1) und somit (1) selbst negativ sind, da andererseits die vom Abstand abhängigen Größen $V_{k\,l,\,k'\,l'}$ für $R = \infty$ verschwinden, ist notwendig jede Annäherung von Molekülen im Normalzustand mit Energieabgabe, also mit Anziehung verbunden.

Dagegen liefern die Glieder der Summe (1), welche einen Elektronensprung enthalten, einen im normalen Temperaturgebiet praktisch temperaturunabhängigen Anteil, da man hierbei die Abhängigkeit von der langsamen Molekülrotation als eine sehr kleine Störung vernachlässigen kann; und zwar ergibt sich wiederum ganz allgemein Anziehung, da die zugehörigen Nenner alle negativ sind. Bei einatomigen Gasen kommt dieser Anteil einzig und allein in Frage.

Wir zerlegen die Summe (1) in vier Teilsummen:

$$\mathcal{E}_{kl}^{(2)} = \mathcal{E}_{kl}^{(r\,r)} + \mathcal{E}_{kl}^{(r\,g)} + \mathcal{E}_{kl}^{(g\,r)} + \mathcal{E}_{kl}^{(g\,g)},$$

derart, daß in $\mathcal{E}^{(r\,r)}$ die bei gewöhnlicher Temperatur vom Grundzustand aus erreichbaren kleinen Sprünge (wir denken hierbei zunächst nur an die reinen Rotationssprünge) beider Moleküle, in $\mathcal{E}^{(g\,r)}$ bzw. $\mathcal{E}^{(r\,g)}$ die kleinen Sprünge des einen kombiniert mit großen Sprüngen des anderen Moleküls, schließlich in $\mathcal{E}^{(g\,g)}$ die beiderseits großen Sprünge zusammengefaßt werden.

Zusammenfassend ergibt sich folgende Klassifikation der Bestandteile der intermolekularen Wechselwirkung:

I. $\mathcal{E}^{(g\,g)}$. Diese Glieder kommen bei allen Molekülen vor, sie beruhen auf den „kurzperiodischen Störungen" infolge der inneren Elektronenbewegung und liefern einen Beitrag zum Potential:

a) $\sim -1/R^6$, sofern es sich um erlaubte Übergänge handelt.

b) $\sim -1/R^8$ und höhere Potenzen von $1/R$ bei verbotenen Übergängen.

Diese Glieder sind stets negativ (Anziehung), und ihr Auftreten ist temperaturunabhängig.

II. $\mathcal{E}^{(g\,r)}$ und $\mathcal{E}^{(r\,g)}$. Dieser Beitrag zum Potential ist von der Ladungsverteilung des Moleküls als Ganzes abhängig und zwar

a) $\sim -1/R^6$ bei Dipolmolekülen;

b) $\sim -1/R^8$ bei Quadrupolmolekülen.

Diese Glieder sind stets negativ (Anziehung), und ihr Beitrag ist ebenfalls temperaturunabhängig. Er ist auf mehratomige Moleküle beschränkt und dürfte nur bei Dipolmolekülen eine gewisse Rolle spielen.

III. $\mathcal{E}^{(r\,r)}$. Diese Glieder liefern einen Beitrag:

a) $\sim \pm 1/R^6$ bei Dipolmolekülen auf große Distanzen;
$\sim -1/R^3$ für den tiefsten Zustand und die metastabilen Zustände bei Aufhebung der unscharfen Entartung (kleine Distanzen).

b) $\sim \pm 1/R^{10}$ bei Quadrupolmolekülen auf große Distanzen;
$\sim -1/R^5$ für den tiefsten Zustand und die metastabilen Zustände bei Aufhebung der unscharfen Entartung (kleine Distanzen).

Nur der tiefste Zustand liefert einen erheblichen Beitrag, und zwar Anziehung, dasselbe gilt für metastabile Zustände. Die übrigen Zustände liefern Wirkungen, die nicht über eine gewisse Schranke wachsen können und die sich im Mittel kompensieren. Da die Besetzung des tiefsten Rotationszustandes temperaturabhängig ist, gilt das gleiche für das Auftreten der mit ihm verknüpften Wirkungen.

Der unter III. verzeichnete Beitrag $\mathcal{E}^{(r\,r)}$ stellt die Wechselwirkung starrer, rotierender Multipole dar, er entspricht dem vor allem von Keesom untersuchten „Richteffekt" der früheren Theorie; der Beitrag $\mathcal{E}^{(g\,r)} + \mathcal{E}^{(r\,g)}$ unter II. ist der Induktionseffekt Debyes. Er wird durch die Polarisierbarkeit im quasistatischen Felde der langsam rotierenden Moleküle bedingt. Der Beitrag $\mathcal{E}^{(g\,g)}$ unter I. ist bisher nicht

näher untersucht worden. Er beruht auf der kurzperiodischen Einwirkung der inneren Elektronenbewegungen aufeinander; er läßt sich nicht mehr durch die statische Polarisierbarkeit richtig wiedergeben, sondern setzt die genaue Kenntnis der Mitwirkung der einzelnen Eigenschwingungen auf eine kurzperiodische Störung voraus, wie sie durch eine Dispersionsformel beschrieben wird. Wir nennen, um das zum Ausdruck zu bringen, diesen Bestandteil $\mathcal{E}^{(g\,g)}$ der Wechselwirkung Dispersionseffekt. Er ist, wie wir sehen werden, im allgemeinen maßgebend für den temperaturunabhängigen Teil der van der Waalsschen Attraktion.

§ 3. Einatomige Gase. Für die einatomigen Gase ist charakteristisch, daß nur die Glieder $\mathcal{E}^{(g\,g)}$ unserer Systematik in Betracht kommen, da die Möglichkeit der Rotation ausscheidet.

Beschränken wir uns auf das erste Glied der Reihenentwicklung (3), so erhalten wir für (1), wenn wir mit Null den eventuell noch richtungsentarteten Grundzustand indizieren:

$$\mathcal{E}^{(2)}_{0\,0} = -\frac{e^4}{R^6}\sum_{k'\,l'}{}' \frac{\left|\int r p\{2\cos\vartheta_1\cos\vartheta_2 - \sin\vartheta_1\sin\vartheta_2\cos(\eta_1-\eta_2)\}\,\psi_0\overline{\psi}_{k'}\varphi_0\overline{\varphi}_{l'}\,d\tau_1\,d\tau_2\right|^2}{E_{k'}+E_{l'}-2E_0} \tag{5}$$

Hierbei bedeuten r, ϑ_1, η_1 die Polarkoordinaten des Schwerpunktes der Elektronen des einen Moleküls (dessen Eigenfunktionen ψ_k lauten), p, ϑ_2, η_2 des anderen Moleküls (mit den Eigenfunktionen φ_l), E_k, E_l die zugehörigen Energiewerte. Die Nullpunkte der beiden Koordinatensysteme sind in die betreffenden Molekülschwerpunkte gelegt; ihre Achsen sind parallel, speziell die Polarachse in die Verbindung der Molekülschwerpunkte orientiert zu denken.

Es ist naheliegend, in der Summe (5) die richtungsentarteten Zustände, welche sich nur hinsichtlich der magnetischen Quantenzahl m bzw. n unterscheiden, gruppenweise zusammenzufassen und außerdem, falls der Zustand Null selbst richtungsentartet ist (also falls er kein s-Zustand ist), über alle Orientierungen desselben zu mitteln. Das letztere wäre nicht statthaft, sofern wir uns für den Einzelprozeß (etwa bei der Kristallisation) interessierten; denn ein Molekül ist im Felde des anderen nicht mehr als richtungsentartet zu betrachten, und es resultieren je nach der relativen Einstellung zueinander ganz verschiedene Reaktionsweisen. Solange wir uns aber darauf beschränken, die Molekularkräfte nur statistisch zu interpretieren, genügt es im allgemeinen, wenn wir von vornherein über die räumlichen Orientierungen mitteln*. Bei den Edelgasen ist die ganze Frage überhaupt belanglos.

* Bei einer späteren Gelegenheit werden wir indes, da es dort notwendig ist, auch die ungemittelten Einzelwerte bestimmen.

Man findet dann auf Grund der Polarisationsregeln der Zeemanintensitäten* bei Mittelung über alle Orientierungen als Mittelwert $\mathfrak{M}$ des Zählers von (5) dieser Gruppe:

$$\mathfrak{M} \sum_{m'=\begin{cases} m \pm 1 \\ m \end{cases}} \Bigg| \int r p \Big\{ \sin\vartheta_1 \sin\vartheta_2 \Big(\frac{e^{i(\eta_1-\eta_2)}}{2} + \frac{e^{-i(\eta_1-\eta_2)}}{2} \Big) - 2 \cdot \cos\vartheta_1 \cos\vartheta_2 \Big\} \psi_0 \overline{\psi}_{k'} \varphi_0 \overline{\varphi}_{l'} \, d\tau_1 \, d\tau_2 \Bigg|^2$$
$$n'=\begin{cases} n \pm 1 \\ n \end{cases}$$
$$= 6\,\mathfrak{M} \left| \int r p \cos\vartheta_1 \cos\vartheta_2 \, \psi_0 \overline{\psi}_{k'} \varphi_0 \overline{\varphi}_{l'} \, d\tau_1 \, d\tau_2 \right|^2. \qquad (6)$$

Man zeigt das am einfachsten folgendermaßen: Bei der Integration über die Winkel liefert für den Übergang $m \to m+1$, $n \to n-1$ der magnetischen Quantenzahlen nur das erste Glied $^1/_2 \sin\vartheta_1 \sin\vartheta_2 e^{i(\eta_1-\eta_2)}$ einen Beitrag, für $m \to m-1$, $n \to n+1$ nur das zweite Glied, für $m \to m$, $n \to n$ nur das dritte Glied einen Beitrag. Die übrigen sechs Übergangsmöglichkeiten, für welche $\Delta m + \Delta n \neq 0$ ist (welche also der Erhaltung des Drehimpulses widersprächen), liefern keinen Beitrag. Es reduziert sich also die Summe in (6) von Quadraten dreier Summanden auf eine Summe von drei einfachen Quadraten, welche den drei Möglichkeiten $\Delta m = -\Delta n = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases}$ korrespondieren. Der Mittelwert dieser drei Quadrate ist aber, wenn man von dem Faktor 2 des letzten Gliedes absieht, auf Grund der Polarisationsregel der Zeemanintensitäten gleich groß. Man erhält also den Faktor $1^2 + 1^2 + (-2)^2 = 6$.

Da ψ nur die Koordinaten des einen, φ nur die des anderen Moleküls enthält, können wir über die beiden Atome getrennt integrieren und können daher schließlich für (5) schreiben:

$$\mathcal{E}^{(2)}_{0\,0} = -\frac{e^4}{R^6} \cdot 6\,\mathfrak{M} \sum_{k'\,l}{}' \frac{\left| \int \psi_0 \overline{\psi}_{k'} r \cos\vartheta_1 \, d\tau_1 \right|^2 \cdot \left| \int \varphi_0 \overline{\varphi}_{l'} p \cos\vartheta_2 \, d\tau_2 \right|^2}{E_{k'} + E_{l'} - 2E_0}$$
$$= -6 \frac{e^4}{R^6} \mathfrak{M} \sum_{k'\,l}{}' \frac{|Z_{0\,k'}|^2 \, |Z_{0\,l'}|^2}{E_{k'} + E_{l'} - 2E_0}. \qquad (7)$$

Hierbei bezeichnen wir mit $Z_{0\,k}$ das Matrixelement der Z-Komponente des Elektronenschwerpunktes; bei der Summation kann man sich auf die Zustände beschränken, welche ohne Sprung der magnetischen Quantenzahl aus dem Grundzustand hervorgehen, denn für die übrigen verschwindet $Z_{0\,k}$. Bei kugelsymmetrischen Atomen (Edelgasen) können wir selbstverständlich von der Mittelbildung überhaupt absehen.

Die Größen $Z_{0\,k}$ lassen sich rein theoretisch berechnen, wenn man die Eigenfunktionen des Moleküls kennt. Bei atomarem Wasserstoff ist das der Fall, und es wurde l. c. eine Berechnung von $\mathcal{E}^{(2)}_{0\,0}$ ausgeführt. Im

* H. Hönl, ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925; S. Goudsmit und R. de L. Kronig, Naturwissensch. **13**, 90, 1925. Die Mittelung liefert im übrigen pro Molekül einfach den Faktor $^1/_3$, vgl. (18).

allgemeinen wird man bei komplizierteren Atomen und Molekülen sicherer zum Ziel gelangen, wenn man ein halbempirisches Verfahren benutzt und die Z_{0k} aus ihrem Zusammenhang mit der Linienintensität bzw. der Dispersions-f-Werte experimentell bestimmt. Hierbei ist auch an die Mitwirkung des kontinuierlichen Spektrums zu denken.

Gegenwärtig sind die f-Werte der Edelgase noch nicht hinlänglich bekannt, um darauf eine solche Berechnung zu stützen. Aber man kann eine provisorische Abschätzung des Ausdrucks (7) gewinnen mit Hilfe des Zusammenhangs desselben mit der Energie eines polarisierbaren Moleküls in einem homogenen elektrostatischen Felde $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_z$, dessen Kraftlinien in der Z-Richtung liegen*. Diese beträgt nämlich bei Mittelung über alle Orientierungen

$$\mathcal{E}_0 = -\mathfrak{E}_z^2 e^2 \mathfrak{M} \sum_k{}' \frac{|Z_{0k}|^2}{E_k - E_0}.$$

Beschreibt man diese Energie durch die Polarisierbarkeit α

$$\mathcal{E}_0 = -\frac{\alpha}{2}\mathfrak{E}^2,$$

so erhält man für die Polarisierbarkeit α

$$\alpha = 2e^2 \mathfrak{M} \sum_k{}' \frac{|Z_{0k}|^2}{E_k - E_0}. \tag{8}$$

Man kann (7) nicht ohne weiteres aus (8) bestimmen, denn in den Nennern von (7) steht die Summe von zwei Nennern aus (8). Da es uns hier vor allem auf die Größenordnung der fraglichen Kräfte ankommt und wir diese nachher an den Konstanten a der van der Waalsschen Gleichung prüfen wollen, welche ihrerseits nur in großen Zügen das wirkliche Verhalten der Gase darstellt, wollen wir uns auf folgende Weise einen Überblick verschaffen: Speziell bei den Edelgasen ist der Resonanzsprung sehr groß; das Intervall zwischen Anregungsniveau und Ionisierungsniveau erfüllt nur knapp ein Viertel des ganzen diskreten Spektrums; das kontinuierliche Spektrum fällt hinter der Kante vermutlich sehr schnell ab. Die Nenner $E_k - E_0$ variieren also in einem ziemlich engen Intervall, und wenn wir uns auf die Genauigkeit dieses Intervalls beschränken, erhalten wir nur einen Fehler von etwa 25%; da die van der Waalssche a-Konstante bei Edelgasen in einem sehr weiten Gebiet variiert, nämlich von 35000 bis 4100000, also etwa von 1 : 100, ist die Genauigkeit fürs erste ausreichend.

* Siehe etwa M. Born und P. Jordan, Elementare Quantenmechanik, Berlin 1930, S. 214.

Sei V_a die Anregungsenergie, V_J die Ionisierungsenergie, benutzen wir außerdem die Abkürzung

$$S = e^2 \mathfrak{R} \sum_k' |Z_{0k}|^2, \tag{9}$$

so erhalten wir für α und $\mathcal{E}^{(2)}_{00}$ folgende Abschätzung:

$$\frac{2S}{V_J} \leqq \alpha \leqq \frac{2S}{V_a} \tag{10}$$

$$\frac{6}{R^6}\frac{S^2}{2V_J} \leqq -\mathcal{E}^{(2)}_{00} \leqq \frac{6}{R^6}\frac{S^2}{2V_a}. \tag{11}$$

Aus (10) gewinnt man eine Abschätzung der Summe S, wenn die Polarisierbarkeit — etwa durch Extrapolation der Molekularrefraktion auf lange Wellen — als bekannt angesehen wird:

$$\frac{\alpha}{2} V_a \leqq |S| \leqq \frac{\alpha}{2} V_J, \tag{12}$$

diese verwenden wir zur Abschätzung von (11):

$$\frac{3}{4}\frac{\alpha^2 V_a^2}{R^6 V_J} \leqq -\mathcal{E}^{(2)}_{00} \leqq \frac{3}{4}\frac{\alpha^2 V_J^2}{R^6 V_a}.$$

Diese Abschätzung trägt aber noch nicht dem Umstand Rechnung, daß die Termschwerpunkte der Summe (7) bzw. der Summe (8) nicht voneinander unabhängig sind; würde er für beide gleich sein, was der Wahrheit sehr nahekommen dürfte, so verschärft sich die Abschätzung auf:

$$\frac{3}{4}\frac{\alpha^2 V_a}{R^6} \leqq -\mathcal{E}^{(2)}_{00} \leqq \frac{3}{4}\frac{\alpha^2 V_J}{R^6}. \tag{13}$$

Ich möchte ausdrücklich betonen, daß diese Abschätzung einen ganz heuristischen Notbehelf darstellt, auf welchen man wird verzichten können, sobald man in der Lage ist, über eine genügende Anzahl von experimentellen f-Werten zu verfügen. Selbstverständlich stellen letztere eine erheblich detailliertere Beschreibung der dynamischen Verhältnisse des Moleküls dar; die Polarisierbarkeit vermag nur eine ganz summarische Charakteristik ohne Rücksicht auf die Periodizitäten der Einwirkungen zu geben.

§ 4. Vergleich mit der Erfahrung. Wir vereinfachen unsere Betrachtungen weiterhin, wenn wir nunmehr zur Berechnung der van der Waalsschen Konstanten a die in (13) abgeschätzte Wechselwirkung bis an eine scharf abgegrenzte Peripherie R_0 des Moleküls annehmen und ihr für kleinere Abstände den Wert $+\infty$ erteilen. Zweifellos machen sich in den mittleren Distanzen auch die höheren Multipole und vor allem die exponentiell abklingenden Abstoßungskräfte der ersten

Näherung bemerkbar, außerdem aber weiß man, daß die Abstoßungskräfte allmählich einsetzen und daß es einen scharf definierten (d. h. temperaturunabhängigen) Molekülradius gar nicht gibt. Immerhin entspricht unser Vorgehen hierin den Idealisierungen, mit welchen man früher diese Fragen diskutiert hat. Bei H-Atomen, bei denen das Kraftfeld bekannt ist, kann man die Verhältnisse diesbezüglich prüfen und man findet, daß der korrekte Wert von dem auf Grund dieser Vereinfachung berechneten um fast 50% abweicht. Wir greifen gewiß nicht zu hoch, wenn wir für unsere Rechnung eine weitere Unsicherheit von 50% annehmen, besonders wenn wir uns vergegenwärtigen, daß die van der Waalssche Zustandsgleichung ihrerseits nur in ganz grober Weise das Verhalten der realen Gase darzustellen gestattet. Aber es hat meines Erachtens wenig Sinn, unsere gegenwärtig noch sehr ungenaue Kenntnis der Molekularkräfte bereits mit den genaueren Formen der Zustandsgleichung in Zusammenhang zu bringen.

Wir bestimmen das van der Waalssche a mit Hilfe der Formel für den Virialkoeffizienten B_1 der Zustandsgleichung

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B_1}{v} + \frac{B_2}{v^2} + \cdots,$$

$$B_1 = 2\pi N_L \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{\mathcal{E}_{00}^{(2)}}{RT}}\right) R^2\, dR, \tag{14}$$

welcher für hohe Temperaturen unter Anwendung unseres Potentialverlaufs die Form $b - a/RT$ annimmt mit

$$a = \frac{2\pi N_L^2}{1{,}013 \cdot 10^6} \int_{R_0}^\infty (-\mathcal{E}_{00}^{(2)})\, R^2\, dR \quad [\text{Atm.} \cdot \text{cm}^6\, \text{g}^{-2}] \tag{14a}$$

und entnehmen R_0, dessen theoretische Bestimmung eine kaum auszuführende Störungsrechnung auf kurze Distanzen erfordern würde, aus seinem Zusammenhang mit dem gemessenen van der Waalsschen b:

$$R_0 = \sqrt[3]{\frac{3}{2\pi N_L} b}. \tag{15}$$

Man könnte R_0 auch aus der inneren Reibung (Sutherlandsche Konstante) entnehmen; bei unserer groben Betrachtungsweise ergäbe sich daraus kein wesentlicher Unterschied. Setzt man (15) in (14a) ein und benutzt für $\mathcal{E}_{00}^{(2)}$ die Abschätzung (13), so erhält man für a die Abschätzung

$$\frac{3}{4}\alpha^2 V_a \frac{2\pi N_L^2}{1{,}013 \cdot 10^6} \int_{R_0}^\infty \frac{dR}{R^4} \leqq a \leqq \frac{3}{4}\alpha^2 V_J \frac{2\pi N_L^2}{1{,}013 \cdot 10^6} \int_{R_0}^\infty \frac{dR}{R^4}.$$

Drückt man die Anregungsenergie bzw. Ionisierungsenergie in Volt aus, so erhält man

$$1{,}13 \cdot 10^{54} \frac{\alpha^2 V_a}{b} \leqq a \leqq 1{,}13 \cdot 10^{54} \frac{\alpha^2 V_J}{b}. \qquad (16)$$

Im Gegensatz zu früheren Formeln enthält diese keine Quadrupolmomente, dafür tritt aber hier die zweite Potenz der Polarisierbarkeit (anstatt der ersten) auf.

In der folgenden Tabelle sind die nach (16) abgeschätzten theoretischen a-Konstanten der Edelgase angegeben und den experimentellen Werten von a gegenübergestellt. Gewöhnlich pflegt man a experimentell aus seinem Zusammenhang mit den gemessenen kritischen Konstanten zu bestimmen (vorletzte Spalte). Nun ist B_1 in Wirklichkeit und — wie aus

Tabelle 2. Die a-Konstanten der Edelgase.

	$\alpha \cdot 10^{24}$	$b = 10{,}25 \frac{T_k}{p_k}$	V_a	V_J	$a_{\text{theor.}} \cdot 10^{-4}$	$a_{\text{exp.}} \cdot 10^{-4}$ aus kritischen Daten	$a_{\text{exp.}} \cdot 10^{-4}$ aus dem Faktor von $-1/RT$ d. empirisch. Zustandsgleichung
He	0,20	24	20,5	24,5	3,88—4,61	3,5	2,61
Ne	0,39	17,0	16,6	21,5	16,8—21,7	21	17,7
A	1,63	32,3	11,5	15,4	107 —143	135	130
Kr	2,46	39,8	10	13,3	172 —229	240	
X	4,00	51,5	8,3	11,5	292 —405	410	

(14) hervorgeht — auch theoretisch keineswegs linear in $1/T$, mit anderen Worten: a ist temperaturabhängig, in (14a) wurde ein Grenzwert von a für hohe Temperaturen berechnet. Man sollte also zum Vergleich mit der Erfahrung lieber die empirische Zustandsgleichung für hohe Temperaturen heranziehen; aber für sehr hohe Temperaturen ist unsere Idealisierung harter Molekülоberflächen unzutreffend, es macht sich eine Abhängigkeit des scheinbaren Durchmessers der Moleküle von ihrer kinetischen Energie im Virialkoeffizienten geltend, welche wir erst werden berechnen können, wenn wir die Abstoßungskräfte an der Molekülоberfläche genauer kennen. Man kann indes den theoretischen a-Wert mit gewisser Berechtigung als Koeffizienten des Gliedes T^{-1} einer Laurententwicklung des Virialkoeffizienten ansehen und ihn mit dem entsprechenden Gliede der empirischen Zustandsgleichung vergleichen. In der letzten Spalte der Tabelle sind derartige Koeffizienten eingetragen, welche aus Messungen von Holborn und Otto* entnommen wurden. Sie unterscheiden sich von den aus

* L. Holborn und J. Otto, ZS. f. Phys. **30**, 320, 1924; **33**, 1, 1925; **38**, 359, 1926.

den kritischen Daten gewonnenen a-Werten, wie man sieht, noch weniger, als die Unsicherheit des von uns theoretisch bestimmten Intervalls beträgt. Es dürfte wohl in Anbetracht des provisorischen Charakters der hier ins Auge gefaßten Prüfung an der Erfahrung gerechtfertigt sein, wenn wir uns bis auf weiteres auch auf die den kritischen Daten entnommenen a-Werte stützen.

Die Übereinstimmung ist viel besser, als es nach der Einschätzung unserer Genauigkeit zu erwarten wäre. Was über diese Einschätzung hinausgeht, ist als Zufall zu betrachten. Dagegen ist nicht als Zufall zu betrachten, daß sich die experimentellen Werte systematisch jeweils ungefähr an derselben Stelle des berechneten Intervalls vorfinden; denn wenn wir auch nicht angeben können, an welcher Stelle des Spektrums der Schwerpunkt der f-Verteilung sich befindet, so ist dennoch plausibel anzunehmen, daß derselbe für alle Edelgase ungefähr dieselbe relative Lage hinsichtlich Resonanz- und Ionisationsenergie aufweist, und wenn wir andererseits auch darauf verzichten mußten, die Abweichungen vom $1/R^6$-Gesetz in unmittelbarer Atomnähe genauer zu bestimmen, so gehen wir gewiß nicht fehl, wenn wir annehmen, daß diese Abweichungen bei allen Edelgasen einigermaßen in derselben Richtung liegen.

Speziell jedoch für He ist auf einen besonderen Umstand aufmerksam zu machen. He ist dadurch ausgezeichnet, daß sowohl seine Polarisationskräfte wie seine Masse sehr klein sind, so daß bei der Bewegung des einen Atoms im Felde des anderen die Nullpunktsschwingung bereits einen ganz beträchtlichen Teil der Potentialmulde ausfüllt. Um eine rohe Orientierung zu geben, ist in der Fig. 1 unser Potential von He eingetragen, wie es der oberen in (13) angegebenen Grenze entspricht; außerdem ist ein Niveau E_0 eingezeichnet, welches auf Grund der Quantenbedingung

$$\oint \sqrt{2 M_{\mathrm{He}} (E_0 - \mathcal{E}_{00}^{(2)})}\, d R = \frac{h}{4\pi} \quad (M_{\mathrm{He}} = \text{Heliummasse})$$

bestimmt wurde. Man darf wohl diese Methode als eine rohe Abschätzung der Nullpunktsenergie ansehen. Das Niveau E_0 liegt bereits so hoch, daß mehr als die Hälfte des Energiebereiches der Potentialmulde (von 15—32,8 . 10^{-16} Erg) unzugänglich wird. Unter diesen Verhältnissen aber ist der Ersatz der Zustandssumme durch das Zustandsintegral, wie er bei der Berechnung von a angenommen wird (14), unzulässig. Würde man diesem Umstand Rechnung tragen, so erhielte man speziell* bei He einen kleineren Wert

* Bei den anderen Edelgasen ist der Einfluß der Nullpunktsschwingung wie man leicht überschlägt, wegen der größeren Masse sowohl wie wegen der erheblich stärkeren Attraktionswirkungen bereits zu vernachlässigen. Dagegen

für a, schätzungsweise etwa 20% weniger, als in der Tabelle angegeben ist. Tatsächlich sieht man, daß gerade für He unsere Abschätzung zunächst einen etwas zu großen Wert für a liefert, die Abweichung vom experimentellen Wert liegt bei He gerade in anderer Richtung als bei den übrigen Edelgasen. Es hat nicht viel Sinn, die Rechnung gerade in diesem Punkte genauer durchzuführen, solange die übrigen Daten noch so ungenau sind. Jedenfalls dürfte aus den Abschätzungen hervorgehen, daß man sich auf dem skizzierten Wege ein Bild von der Größenordnung der van der Waalsschen Attraktion der Edelgase machen kann, daß die Theorie insbesondere den Anstieg der Konstanten a beim Durchlaufen der Reihe von He bis X auf ihren 100fachen Wert recht genau wiederzugeben vermag. Die Überzeugung dürfte durchaus gerechtfertigt sein, bei weiterer Verschärfung der Rechengenauigkeit die bereits weitgehend bestehende Übereinstimmung mit der Messung bis in alle Einzelheiten verfolgen zu können.

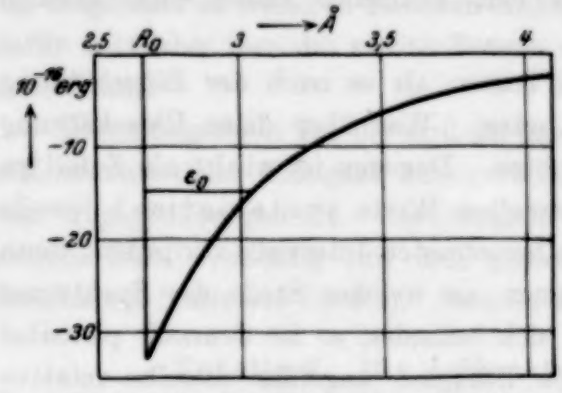


Fig. 1. Van der Waalssche Attraktion von He und Nullpunktsenergie.

§ 5. Zweiatomige Moleküle ohne Dipolmoment. Die Betrachtungen über einatomige Gase lassen sich fast ohne weiteren Zusatz auf mehratomige Moleküle übertragen, sofern dieselben kein Dipolmoment haben. Der wesentliche Unterschied ist der, daß diese Moleküle infolge der Möglichkeit einer Rotationsbewegung eine große Anzahl von Zuständen haben, welche dem Grundzustand nahe benachbart liegen, aber nicht miteinander kombinieren. Die einzigen Wirkungen, welche mit den in § 2 unter Ia klassifizierten konkurrieren können, sind die bei Aufhebung der unscharfen Entartung auftretenden Quadrupolwirkungen IIIb des tiefsten Zustandes. In den einfachsten Fällen (H_2, N_2, O_2, CH_4) dürfte es allerdings nur ein geringer Effekt sein, da die Quadrupolwirkungen, wie man für H_2 z. B. abschätzt, an und für sich bereits sehr klein sind. Bei mehr

ist die Nullpunktsenergie zu berücksichtigen bei H_2, wie wir sogleich zeigen, und besonders bei atomarem H. In diesem Sinne ist auch die l. c. mitgeteilte Berechnung der kritischen Daten von antisymmetrisch reagierenden H-Atomen zu korrgieren. Wenn überhaupt nach Anbringung dieser Korrektur noch eine kritische Temperatur (d. h. stationäre Zustände) für dieses etwas spekulative Gas übrigbleibt, so dürfte sich dieselbe wahrscheinlich noch niedriger als die des He herausstellen.

als zweiatomigen Molekülen CO_2, C_2H_4, C_2H_2 aber scheinen sich derartige und vielleicht auch andere Wirkungen bemerkbar zu machen. Sehen wir von diesen, jedenfalls in den einfachen Fällen unwesentlichen und temperaturabhängigen, Zusätzen zunächst ab und beschränken wir uns im übrigen auf diejenigen Glieder der Potentialentwicklung, welche sich wie $1/R^6$ verhalten, so reduziert sich die Wechselwirkung auf die Glieder $\mathcal{E}^{(g\,g)}$ genau wie bei den einatomigen Gasen, und wir können den dort abgeleiteten Zusammenhang der Attraktion mit der Polarisierbarkeit α auch auf diese Moleküle übertragen.

Leider sind gegenwärtig die spektroskopischen Daten hier noch unvollständiger bekannt, so daß die Prüfung an der Erfahrung zurzeit noch weniger in die Einzelheiten zu gehen vermag, als es bei den Edelgasen möglich ist. Und mehr noch als bei den Edelgasen wäre es hier erwünscht, die genaue Verteilung der f-Werte zu kennen, da das Intervall zwischen Anregungs- und Ionisierungsspannung bei den uns hier interessierenden Molekülen einen verhältnismäßig viel größeren Spielraum läßt, und daher auch die Berechnung der Attraktionskräfte entsprechend ungenau bleiben muß.

Die folgende Tabelle ist wie Tabelle 2 angeordnet. Die Auswahl von Molekülen, über welche ausreichende empirische Daten bekannt sind, ist nicht sehr groß. Die Daten bezüglich der Anregungsspannung sind teilweise unsicher, teilweise liegt dieselbe sehr niedrig. Ich habe trotzdem die be-

Tabelle 3.

	$a \cdot 10^{24}$	b	V_a	V_J	$a_{ber.} \cdot 10^{-4}$	$a_{exp.} \cdot 10^{-4}$ aus kritischen Daten	$a_{exp.} \cdot 10^{-4}$ aus dem Faktor von $-1/RT$ der empirischen Zustandsgleich.	$\mu \cdot 10^{18}$
H_2	0,81	26,5	11,5	16,4	32— 46	24,5	23,6	0
N_2	1,74	39,6	10	17*	86—145	134,5	145,0	0
O_2	1,57	31,9	8	13**	70—119	136	149,11	0
Cl_2	4,60	46	(2,5)	18,2***	(130)—680	534		0
CH_4	2,58	42,7		14,5****	< 256	224	227,69 †	0
CO	1,99	38,6		14,3	< 166	144	134,45	0,12
HBr	3,85	44,2		13,3	< 510	442		0,78
HCl	2,71	40,1		13,7	< 283	366		1,03

* J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 155, 1922.
** T. R. Hogness und E. G. Lunn, Phys. Rev. **27**, 732, 1926.
*** C. A. Mackay, Phys. Rev. **24**, 319, 1924.
**** T. R. Hogness und H. M. Kvalnes, Phys. Rev. **32**, 942, 1928.
† J. A. Beattie und O. C. Bridgeman, Proc. Amer. Acad. **63**, 229, 1928; ZS. f. Phys. **62**, 95, 1930.

treffenden Stoffe angeführt, weil wir bei den Edelgasen sahen, daß der Schwerpunkt der f-Verteilung offenbar etwas unterhalb der Ionisierungsspannung zu suchen ist — natürlich nur ein ganz heuristischer Gesichtspunkt. Außerdem sind noch einige weitere Moleküle mit kleinem Dipolmoment aufgenommen, dessen Wert μ in der letzten Kolonne angegeben ist. Die a-Werte sind überall genau wie bei den Edelgasen auf Grund von (16) berechnet.

Bei H_2 ergibt sich ähnlich wie bei He die Attraktion etwas zu groß, und ähnlich wie bei He dürfte man auch hier den Einfluß der Nullpunktsenergie noch in Abzug zu bringen haben. Bei O_2 scheint es sich bemerkbar zu machen, daß das Molekül im Sinne der quantenmechanischen Valenztheorie nicht als abgesättigt zu betrachten ist ($^3\Sigma$-Zustand); die von uns berechnete a-Konstante ist etwas zu klein, vermutlich macht sich der unabgesättigte Charakter noch durch eine zusätzliche Attraktion in unmittelbarer Nähe des Moleküls bemerkbar (verglichen mit N_2 auffallend kleines b!). Eigentlich aber gehen wir zu weit, wenn wir bei derartigen Abweichungen nach Erklärungen suchen, denn sie liegen sämtlich durchaus noch innerhalb des Genauigkeitsbereiches unserer Abschätzung.

So grob die Angaben der berechneten Werte sind, soviel kann man jedenfalls der Tabelle entnehmen: derselbe Effekt, welcher bei den Edelgasen für die van der Waalssche Attraktion verantwortlich zu machen ist, liefert auch bei den einfachen Molekülen einen Beitrag bereits von der Größenordnung der gesamten Attraktion. Auf die Art der mittleren Ladungsverteilung im Molekül (Quadrupol- bzw. Dipolmoment) ist hierbei zunächst noch gar nicht Rücksicht genommen.

Bei komplizierteren Molekülen aber wird man erwarten, daß die Molekularstruktur ihren Einfluß geltend machen wird, und zwar wird das bei genügend großen Quadrupolmomenten durch den Richteffekt (IIIb) geschehen. Das macht sich bereits bei CO_2, C_2H_2, C_2H_4 bemerkbar. Ich möchte verzichten, darauf näher einzugehen; solange man die Größe der molekularen Quadrupole nicht kennt, steht die Diskussion auf zu unsicheren Füßen.

Man sieht, daß selbst bei den schwachen Dipolsubstanzen HBr und CO die reinen Polarisationswirkungen noch ausschlaggebend sind. Das ist insofern bemerkenswert, als nach IIa unserer Systematik bei Dipolmolekülen sich die temperaturunabhängige Wirkung $\mathcal{E}^{(rg)} + \mathcal{E}^{(gr)}$ des Induktionseffektes ebenfalls wie $-1/R^6$ verhält und bei unserer einfachen Abschätzung, die sich nur auf $\mathcal{E}^{(gg)}$ bezieht, noch gar nicht berücksichtigt wurde. Wir werden indes diesen Induktionseffekt im nächsten Paragraphen

exakt berechnen und wir werden dort zeigen, daß derselbe meist so klein ist, daß er im allgemeinen nur eine sehr geringe Rolle spielt. Daß sich schließlich die temperaturabhängigen Wirkungen der Dipole (Richteffekt IIIa) bei diesen Gasen nur auffallend wenig bemerkbar machen können, davon werden wir uns im letzten Paragraphen im einzelnen überzeugen.

Verglichen mit den früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand wird die viel geringere Genauigkeit unserer Rechnungen vielleicht als Rückschritt erscheinen. Es ist jedoch daran zu erinnern, daß wir hier im Gegensatz zu jenen Untersuchungen keinerlei Gebrauch von einem noch unbekannten frei verfügbaren Parameter gemacht haben, daß wir vielmehr die absolute Größe der Molekularattraktion in Zusammenhang mit lauter hiervon unabhängig zu messenden Molekularkonstanten gebracht haben. Die früheren Untersuchungen konnten über die absolute Größe der Molekularattraktion nicht-polarer Moleküle keine derartigen Voraussagen machen. Wenn sich damals nach Anpassung der absoluten Größe der Molekularkräfte — d. h. nach passender Wahl des als willkürlich behandelten Quadrupolmoments — in der feineren Berechnung der Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten eine ganz erstaunlich gute Übereinstimmung mit den Messungen ergeben hat, obwohl der qualitative Verlauf der zugrunde gelegten Kräfte unseren gegenwärtigen Auffassungen nicht entspricht, so meine ich, ist daraus nur zu schließen, daß eine Prüfung, die derartig in die Einzelheiten der Zustandsgleichung geht, jedenfalls erst dann von Wert sein kann, wenn man gleichzeitig eine entsprechend detaillierte Kenntnis des Kraftverlaufs ins Auge faßt und man sich nicht darauf beschränkt, das Kraftpotential nur durch ein abbrechendes Potenzgesetz zu approximieren.

§ 6. Der Induktionseffekt bei Dipolgasen. Zur Berechnung des Induktionseffektes gehen wir auf den allgemeinen Ausdruck (7) zurück, welcher das erste Glied der Entwicklung der Wechselwirkungsenergie nach Potenzen von $1/R$ darstellt. Bei Molekülen ohne Dipol besteht derselbe nur aus Gliedern mit großen Nennern, $\mathcal{E}^{(g\,g)}$ in unserer allgemeinen Aufstellung (§ 2). Sobald kleine Nenner auftreten, wird sowohl (7) wie (8) temperaturabhängig.

Entsprechend der Zerlegung von (7)

$$\mathcal{E}^{(2)} = \mathcal{E}^{(r\,r)} + \mathcal{E}^{(r\,g)} + \mathcal{E}^{(g\,r)} + \mathcal{E}^{(g\,g)}$$

zerlegt sich* (8)

$$\alpha = \alpha^{(r)} + \alpha^{(g)} \tag{17}$$

* Vgl. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **29**, 727, 1927; **30**, 31, 1927; **31**, 587, 1928.

in denjenigen Bestandteil, der reine Rotationssprünge enthält, $\alpha^{(r)}$, und den Rest $\alpha^{(g)}$, der wesentlich größere Nenner hat. $\alpha^{(g)}$ entspricht dem Grenzwert der Polarisierbarkeit bei hoher Temperatur, welcher aus der Molrefraktion durch Extrapolation auf große Wellenlängen entnommen werden kann und welcher der Bestimmung des Beitrags $\mathcal{E}^{(g\,g)}$ gemäß (13) zugrunde zu legen ist. Aus dem temperaturabhängigen Bestandteil $\alpha^{(r)}$ dagegen kann man das Dipolmoment des Moleküls in bekannter Weise entnehmen*.

Im Gegensatz zu $\mathcal{E}^{(g\,g)}$ läßt sich $\mathcal{E}^{(g\,r)}$ exakt angeben, wenn man außer dem Dipolmoment die Molrefraktion, extrapoliert auf lange Wellen, kennt. Das liegt einfach daran, daß man in (17) den kleinen Beitrag der Rotationsfrequenzen in den Nennern vernachlässigen und den Einfluß der außerordentlich langsamen Molekülrotation auf die Elektronenbewegung als eine winzige Störung ansehen darf; infolgedessen kann man die Einwirkung des permanenten molekularen Dipols durch die Polarisierbarkeit für langsam veränderliche Felder beschreiben, während die kurzperiodischen Einwirkungen der Elektronenschwingungen aufeinander strenggenommen erst durch Kenntnis der vollständigen f-Verteilung, d. h. nur durch eine Dispersionsformel, erfaßt werden können.

Vernachlässigen wir also die minutiöse Abhängigkeit dieser Glieder von der langsamen Molekülrotation, so liefert die Summation von $\mathcal{E}^{(g\,r)}$ über die großen Sprünge einen Faktor, welcher exakt die Polarisierbarkeit $\alpha^{(g)}$ darstellt, und zwar ergibt sich

$$\mathcal{E}^{(g\,r)} = \mathcal{E}^{(r\,g)} = -\frac{3\,e^2}{R^6}\,\alpha^{(g)} \cdot \mathfrak{M}\,(\sum_k |Z_{0\,k}|^2).$$

Hier ist jetzt nur noch über die kleinen Sprünge zu summieren. Bezeichnet ez die z-Komponente des molekularen Dipols von der Größe μ, so liefert die Summation und Mittelung über die Orientierungen auf Grund der Intensitätsformel des Zeemaneffektes** einen Faktor $\frac{1}{3}\,\mu^2$. Man erhält

$$\mathcal{E}^{(g\,r)} = \mathcal{E}^{(r\,g)} = -\frac{\mu^2\,\alpha^{(g)}}{R^6}\,. \tag{18}$$

Der Ausdruck (18) entspricht dem Induktionseffekt der früheren Theorie***. Fügen wir ihn zu dem in (13) abgeschätzten Ausdruck hinzu, so er-

---

* Siehe etwa P. Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929), Kap. IX, woselbst weitere Literatur.

** $|z_{0\,k}|^2$ beschreibt die Intensität des Überganges $\Delta m = 0$. Die betreffende Relation besagt einfach, daß nach der Quantenmechanik ebenso wie nach der klassischen Mechanik der Mittelwert von $\cos^2\vartheta$ auf der Kugel $^1/_3$ beträgt.

*** H. Falkenhagen, Phys. ZS. **23**, 87, 1922.

halten wir für den temperaturunabhängigen Teil der molekularen Wechselwirkung:

$$\mathcal{E}^{(g\,r)} + \mathcal{E}^{(r\,g)} + \mathcal{E}^{(g\,g)} = -\frac{\alpha^{(g)}}{R^6}\left[2\mu^2 + \frac{3}{4}\alpha^{(g)} V_m\right]. \tag{19}$$

Hierbei bedeutet V_m diejenige Energie, welche dem „Schwerpunkt" der f-Verteilung entspricht. Wir wählen als grobe Annäherung für V_m wieder die Ionisationsenergie und geben in der folgenden Tabelle für einige Substanzen das Verhältnis des Induktionseffektes zum Dispersionseffekt

$$\frac{\mathcal{E}^{(g\,r)} + \mathcal{E}^{(r\,g)}}{\mathcal{E}^{(g\,g)}} = \frac{8\mu^2}{3\alpha^{(g)} V_m} \tag{20}$$

an.

Tabelle 4.

	$\mu \cdot 10^{18}$	$\alpha \cdot 10^{24}$	V_J (Volt)	$\frac{\mathcal{E}^{(g\,r)} + \mathcal{E}^{(r\,g)}}{\mathcal{E}^{(g\,g)}}$
CO	0,12	1,99	14,3	0,0008
HBr	0,78	3,85	13,3	0,020
HCl	1,03	2,71	13,7	0,048
NH_3	1,5	2,21	16*	0,106
H_2O	1,84	1,48	18*	0,20

Man sieht, daß der Induktionseffekt im allgemeinen gegenüber dem Dispersionseffekt fast zu vernachlässigen sein dürfte; selbst bei einem so starken Dipol wie dem des Wassers ist er noch wesentlich kleiner. Für derartig starke Dipolsubstanzen aber ist die unmittelbare Wechselwirkung der Dipole aufeinander, welche sich im Auftreten von Assoziationserscheinungen äußert, bereits derart charakteristisch, so daß es unerläßlich ist, auch den Richteffekt $\mathcal{E}^{(r\,r)}$ gleichzeitig zu berücksichtigen.

§ 7. Wechselwirkung rotierender Dipolmoleküle. Im folgenden berechnen wir die Kräfte, welche zwischen zwei gleichartigen starren, rotierenden Dipolen bestehen. Es mögen μ die Größe dieser Dipole, A ihr Trägheitsmoment (senkrecht zu μ), l bzw. k die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses, m bzw. n die magnetische Quantenzahl bedeuten.

Es ist

$$E_{l,\,m} = \frac{l(l+1)\,h^2}{8\pi^2 A} \equiv E_l \tag{21}$$

der $(2l+1)$-fach entartete Eigenwert, der zu den $2l+1$ Kugelflächenfunktionen $P_l^m e^{i\,m\,\varphi}$ eines isolierten Moleküls gehört ($|m| \leqq l$). Wir

* R. Grünfeld, Phys. ZS. **31**, 247, 1930.

greifen zurück auf den Ausdruck (7), welcher speziell für die Wechselwirkung eines Dipols im Zustand (l, m) mit einem anderen im Zustand (k, n) folgende Gestalt annimmt, wenn wir räumlich mitteln (d. h. über m und n mitteln) und $er = ep = \mu$ setzen:

$$\mathcal{E}^{(2)}_{l,k} = \frac{6\mu^4}{R^6} \frac{1}{(2l+1)(2k+1)} \sum_{\substack{m\,n\\ m'\,n'\\ l'\,k'}} \frac{\left|\int P_l^m P_{l'}^{m'} \cos\vartheta_1 \, d\tau_1 \cdot \int P_k^n P_{k'}^{n'} \cos\vartheta_2 \, d\tau_2\right|^2}{E_l + E_k - E_{l'} - E_{k'}}$$

$$= \frac{6\mu^4}{R^6} \frac{1}{(2l+1)(2k+1)} \sum_{\substack{m\,n\\ m'\,n'\\ l'\,k'}} \frac{J_{l\,l'}^{m\,m'} J_{k\,k'}^{n\,n'}}{E_l + E_k - E_{l'} - E_{k'}} . \tag{22}$$

Die Größen

$$J_{l\,l'}^{m\,m'} = \left|\int P_l^m P_{l'}^{m'} \cos\vartheta \, d\tau\right|^2$$

sind proportional den Intensitäten der π-Komponenten des Zeemaneffektes, und zwar ist:

$$\left.\begin{aligned} J_{l\,l'}^{m\,m'} &= 0, \quad \text{wenn } m \neq m', \quad \text{oder wenn } |l - l'| \neq 1, \\ J_{l,\,l-1}^{m\,m} &= J_{l-1,\,l}^{m\,m} = \frac{l^2 - m^2}{4l^2 - 1} \equiv J_l^m . \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Setzt man (21) und (23) in (22) ein, so reduziert sich die $\sum_{\substack{l\,k'\\ m'\,n'}}$ auf vier Glieder; man erhält:

$$\mathcal{E}^{(2)}_{lk} = \frac{6\mu^4}{R^6} \frac{4\pi^2 A}{h^2} \frac{1}{(2l+1)(2k+1)} \sum_{m,n} \left\{ \frac{J_l^m J_k^n}{l+k} - \frac{J_{l+1}^m J_{k+1}^n}{l+k+2} + \frac{J_l^m J_{k+1}^n}{l-k-1} + \frac{J_{l+1}^m J_k^n}{k-l-1} \right\} . \tag{24}$$

Nun ist

$$\sum_{m=-l}^{l} J_l^m = \frac{l}{3} . \tag{25}$$

Man erhält also

$$\mathcal{E}^{(2)}_{lk} = \frac{8\pi^2}{3} \frac{\mu^4 A}{R^6 h^2} \frac{1}{(2l+1)(2k+1)} \left\{ \frac{lk}{l+k} - \frac{(l+1)(k+1)}{l+k+2} + \frac{l(k+1)}{l-k-1} + \frac{k(l+1)}{k-l-1} \right\}$$

$$= \frac{D}{R^6} \frac{l(l+1) + k(k+1)}{(l+k)(l+k+2)(l-k-1)(l-k+1)} \quad \text{mit } D = \frac{8\pi^2}{3} \frac{\mu^4 A}{h^2} . \tag{26}$$

Sehen wir zunächst von dem Fall $|l - k| = 1$ ab, in welchem Resonanzentartung herrscht, so bemerken wir: der Ausdruck (25) ist positiv, wenn

$|l-k|>1$, und zwar wird er kleiner mit wachsender Differenz $|l-k|$. Dipole, die sich um mehr als ein Rotationsquantum unterscheiden, stoßen sich ab.

Im Falle $l=k$ erhält man speziell

$$\mathcal{E}^{(2)}_{ll} = -\frac{D}{R^6}\cdot\frac{1}{2}\,. \tag{26a}$$

Dipole, die sich im gleichen Rotationszustand befinden, ziehen sich an; die Stärke der Anziehung ist unabhängig davon, in welchem Rotationszustand die Dipole sich befinden*.

Im Gegensatz zum Verhalten im statischen äußeren Felde, in welchem bekanntlich (im Mittel über die räumliche Orientierung) nur der unterste rotationslose Zustand eine Energieänderung erfährt, sehen wir, daß hier die Verhältnisse verwickelter liegen. Es kommt hier gleichsam auf die relative Rotationsbewegung der Dipole zueinander, nämlich in erster Linie auf den Unterschied der Rotationsquantenzahlen, an. Ist $|l-k|=\Delta$, so erhält man für (26) im Grenzfall großer Quantenzahlen:

$$\lim_{l\to\infty}\mathcal{E}^{(2)}_{l,\,l+\Delta} = \frac{1}{R^6}\frac{D}{2\,(\Delta^2-1)}\,,$$

eine Formel, die man auch als ganz gute Abschätzung bereits für kleinere Quantenzahlen gebrauchen kann.

Den Resonanzfall $l=k+1$ werden wir im übernächsten Abschnitt unter allgemeineren Gesichtspunkten betrachten. Er ist mit dem Zustand $l'=l-1$, $k'=l$ entartet. Das führt zum Auftreten eines Effektes erster Ordnung und einer Resonanzaufspaltung. Wir können aber hier bereits sagen, daß der Mittelwert dieser beiden Zustände keine Energiestörung erster Ordnung erfahren kann, da die Störungsmatrix keine von Null verschiedenen Diagonalelemente hat; beschränken wir uns hier zunächst auf die Bestimmung der Energiestörung dieses Mittelwertes, welcher für die meisten Anwendungen allein interessiert, so haben wir in (24) einfach dasjenige Glied zu streichen, welches zur Resonanzkatastrophe führt, und mit $^1/_2$ zu multiplizieren**; wir erhalten:

$$\frac{\mathcal{E}^{(2)}_{l,\,l-1}+\mathcal{E}^{(2)}_{l-1,\,l}}{2} = \frac{1}{R^6}\frac{1}{2}\frac{D}{4l^2-1}\left\{\frac{l\,(l-1)}{2l-1}-\frac{l(l+1)}{2l+1}-\frac{l^2-1}{2}\right\}$$

$$= -\frac{D}{R^6}\frac{4l^4-l^2+1}{4\,[4l^2-1]^2}\,. \tag{26b}$$

* Letzteres ist bei kleinen Distanzen zu korrigieren, s. § 8.

** Zur Rechtfertigung dieses Vorgehens siehe den übernächsten Abschnitt.

Man erhält also im Mittel eine etwas schwächere Anziehung als in (26a). In der folgenden Tabelle ist eine Übersicht der in (26), (26b) auftretenden Zahlenfaktoren gegeben:

l \ k	0	1	2	3	4	....
0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{9}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{18}$	....
1	$-\frac{1}{9}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{61}{900}$	$\frac{7}{36}$	$\frac{11}{140}$	....
2	$\frac{1}{4}$	$-\frac{61}{900}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{158}{2450}$	$\frac{13}{72}$	....
3	$\frac{1}{10}$	$\frac{7}{36}$	$-\frac{158}{2450}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1009}{15\,876}$	....
4	$\frac{1}{18}$	$\frac{11}{140}$	$\frac{13}{72}$	$-\frac{1009}{15\,876}$	$-\frac{1}{2}$	....
...	.....	.....	.....	.....	.....	

Der Gültigkeit des ganzen Näherungsverfahrens ist durch die Bedingung (4) allerdings eine sehr enge Grenze gezogen. Nur solange die Komponenten der Matrix V wesentlich kleiner sind als die zugehörigen ungestörten Energiedifferenzen, können wir den Ausdruck (26) der Diskussion zugrunde legen. Hiermit aber beschränkt sich die Gültigkeit desselben auf Molekularabstände, in welchen die Wechselwirkung äußerst schwach, nämlich erheblich kleiner als wenige Millivolt, ist. Das sind aber im allgemeinen noch recht große Abstände, größer als 5 bis 10 Å. Wenn wir im nächsten Abschnitt die Wechselwirkung der Dipole auf noch kleinere Distanzen verfolgen, werden wir sehen, daß nur Moleküle im tiefsten bzw. im tiefsten und zweittiefsten Zustand ein unbehindertes weiteres Anwachsen der Wechselwirkung bei fortgesetzter Annäherung zeigen, während die übrigen Energieniveaus sich sozusagen gegenseitig einklemmen, so daß praktisch nur die Wechselwirkung derjenigen Moleküle eine Rolle spielen dürfte, die sich in den tiefsten Zuständen befinden, ähnlich wie bei der Theorie der Dielektrizitätskonstante — aber hier bei den starken und periodischen Feldern aus einem ganz anderen Grunde.

§ 8. Unscharfe Entartung. Wir nehmen an, das Eigenwertproblem

$$[H, u_k] = \mathcal{E}_k^{(0)} u_k$$

sei gelöst, und das uns interessierende Problem lasse sich in der Form schreiben

$$[H + V, \psi_k] = \mathcal{E}_k \psi_k. \tag{27}$$

H sei etwa der Operator der Eigenenergie der beiden getrennten Moleküle, V der der intermolekularen Wechselwirkung und enthalte als solcher noch den Parameter R, den Abstand der Molekülschwerpunkte und verschwinde für großes R. Wir bezeichnen die Matrix von V im Orthogonalsystem der u_k mit V_{ik}:

$$V_{ik} = \int \bar{u}_k [V u_i] \, d\tau.$$

Zerlegt man die Reihenentwicklung der Eigenfunktion ψ_k nach den u_i

$$\psi_k = \sum_i a_{ki} u_i + b_{ki} u_i + c_{ki} u_i + \cdots$$

und entsprechend den Eigenwert

$$\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_k^{(0)} + \mathcal{E}_k^{(1)} + \mathcal{E}_k^{(2)} + \cdots$$

in der Weise, daß jedes folgende Glied der Zerlegung um eine Größenordnung kleiner betrachtet wird als das vorhergehende, so zerlegt sich die Gleichung (27) in:

$$\begin{aligned} & a_{kj} (\mathcal{E}_j^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)}) \\ & + b_{kj} (\mathcal{E}_j^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)}) + \sum_i a_{ki} (V_{ij} - \mathcal{E}_k^{(1)} \delta_{ij}) \\ & + c_{kj} (\mathcal{E}_j^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)}) + \sum_i b_{ki} (V_{ij} - \mathcal{E}_k^{(1)} \delta_{ij}) + a_{kj} \mathcal{E}_k^{(2)} \\ & + \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots = 0. \end{aligned} \tag{28}$$

Unter der Voraussetzung, daß $|\mathcal{E}_j^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)}| \geqslant |V_{jk}|$ ist, schließt man in bekannter Weise durch Nullsetzen jeder Zeile einzeln und Koeffizientenvergleich:

$$\left.\begin{aligned} & a_{kj} = \delta_{kj}, \quad \mathcal{E}_k^{(1)} = V_{kk}, \\ & b_{kj} = \frac{V_{kj}}{\mathcal{E}_k^{(0)} - \mathcal{E}_j^{(0)}}, \quad \mathcal{E}_k^{(2)} = \sum_i{}' \frac{|V_{jk}|^2}{\mathcal{E}_k^{(0)} - \mathcal{E}_j^{(0)}}, \\ & b_{kk} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Jetzt aber wollen wir die Annahme machen, bei geeigneter Wahl des Parameters R liege eine Reihe von Eigenwerten $\mathcal{E}_{\varrho_1}^{(0)}, \mathcal{E}_{\varrho_2}^{(0)} \ldots \mathcal{E}_{\varrho_f}^{(0)}$ so nahe bei $\mathcal{E}_k^{(0)} \equiv \mathcal{E}_{\varrho_0}^{(0)}$, daß $|\mathcal{E}_{\varrho_i}^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)}|$ als von gleicher Größenordnung zu betrachten ist wie $V_{\varrho_i k}$. Dann folgt aus (28), daß nicht nur a_{kk}, sondern auch die $a_{k\varrho_j}$ von der Größenordnung 1 werden, und man hat die Produkte $a_{k\varrho_i} (\mathcal{E}_{\varrho_i}^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)})$ der ersten Zeile als klein erster Ordnung in die zweite Zeile einzuordnen, während die übrigen a_{kj} mit $j \neq \varrho_i$ verschwinden. Entsprechend sind die Glieder $b_{k\varrho_i} (\mathcal{E}_{\varrho_i}^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)})$ als klein zweiter Ordnung in

die dritte Zeile zu versetzen usw. Man erhält somit, wenn wir für k auch die Bezeichnung ϱ_0 gebrauchen:

$$a_{k\varrho_j}(\mathcal{E}^{(0)}_{\varrho_j}-\mathcal{E}^{(0)}_k)+\sum_{i=0}^{f} a_{k\varrho_i}(V_{\varrho_i\varrho_j}-\mathcal{E}^{(1)}_k\delta_{\varrho_i\varrho_j})=0. \tag{30a}$$

$$b_{kj}(\mathcal{E}^{(0)}_j-\mathcal{E}^{(0)}_k)+\sum_{i=0}^{f} a_{k\varrho_i}V_{\varrho_i j}=0 \quad (j\neq\varrho_i). \tag{30b}$$

$$b_{k\varrho_j}(\mathcal{E}^{(0)}_{\varrho_j}-\mathcal{E}^{(0)}_k)+\sum_{i=0}^{f} b_{k\varrho_i}(V_{\varrho_i\varrho_j}-\mathcal{E}^{(1)}_k\delta_{\varrho_i\varrho_j})+\sum_{i}{}' b_{ki}V_{i\varrho_j}+a_{k\varrho_j}\mathcal{E}^{(2)}_k=0. \tag{30c}$$

. . . . . .

Hierin bedeutet $\sum_i'$, daß über sämtliche Zustände außer den zu k benachbarten $\varrho_0, \varrho_1 \dots \varrho_f$ zu summieren ist.

(30a) liefert für $\mathcal{E}^{(1)}_k$ die Säkulargleichung von der Ordnung $(f+1)$:

$$|V_{\varrho_i\varrho_j}+(\mathcal{E}^{(0)}_{\varrho_i}-\mathcal{E}^{(0)}_{\varrho_k}-\mathcal{E}^{(1)}_k)\delta_{\varrho_i\varrho_j}|=0. \tag{31}$$

Man erhält $f+1$ Lösungen für $\mathcal{E}^{(1)}_k$. Sie bestimmen Eigenwerte, welche in der Nähe von $\mathcal{E}^{(0)}_k$ liegen, und zwar als Störungseffekt erster Ordnung, aber nur eine dieser Eigenwertstörungen verschwindet im $\lim R\to\infty$, ist also als die Störung des uns interessierenden Eigenwertes $\mathcal{E}^{(0)}_k$ zu betrachten. Nur dieser eine Eigenwert ist in der betrachteten Näherung als korrekt berechnet anzusehen, denn im allgemeinen müßte man für jedes $\mathcal{E}^{(0)}_{\varrho_i}$ eine andere Gruppe von Gliedern aus der Entwicklung (28) als Nachbarn zusammenfassen. Nachbarschaft ist nicht transitiv.

Nachdem aus den homogenen Gleichungen (30a) die $a_{k\varrho_j}$ bestimmt sind, liefert (30b):

$$b_{kj}=\frac{1}{\mathcal{E}^{(0)}_k-\mathcal{E}^{(0)}_j}\sum_{i=0}^{f} a_{k\varrho_i}V_{\varrho_i j} \quad (j\neq\varrho_j), \tag{32}$$

und weiterhin entnimmt man (30c) unter Beachtung, daß $\|a_{\varrho_i\varrho_j}\|$ unitär ist, die Eigenwertstörung zweiter Ordnung:

$$\mathcal{E}^{(2)}_k=\sum_l{}'\frac{\sum_{i,j=0}^{f}\bar{a}_{k\varrho_j}a_{k\varrho_i}V_{\varrho_i l}V_{l\varrho_j}}{\mathcal{E}^{(0)}_k-\mathcal{E}^{(0)}_l}. \tag{33}$$

Hierin treten bemerkenswerterweise nur diejenigen Matrixelemente $V_{l\varrho_i}$ auf, welche den großen Sprüngen zugeordnet sind. Wenn $|V_{k\varrho_i}|\ll|\mathcal{E}^{(0)}_k-\mathcal{E}^{(0)}_{\varrho_i}|$ wird, also für hinreichend großes R, liefert die Lösung $\mathcal{E}^{(1)}_k$ die in (33) fehlenden Glieder.

§ 9. Unscharfe Entartung bei rotierenden Dipolen. Wir wenden diese Methode an auf die Wechselwirkung rotierender Dipole, wie wir sie in § 6 betrachteten, wenn wir jetzt zu dem Fall übergehen, daß die Wechselwirkung nicht mehr als klein gegenüber der Aufspaltung der Rotationsterme anzusehen ist. Und zwar wollen wir sogleich annehmen, daß alle V_{ji}, die überhaupt von Null verschieden sind, in Betracht kommen. Das sind im allgemeinen (d. h. für $k > 0$, $l > 0$) für jedes j im ganzen zwölf Matrixelemente V_{ji}: Nämlich drei Sprungmöglichkeiten für m und n $\left(\Delta m = -\Delta n = \begin{cases} \pm 1 \\ 0 \end{cases}\right)$ und gleichzeitig je zwei Sprungmöglichkeiten für l und k ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta k = \pm 1$). Wir präzisieren hiermit unsere frühere Betrachtung zugleich, indem wir jetzt uns nicht mehr mit den räumlichen Mittelwerten begnügen, sondern uns die Moleküle durch Angabe von m und n von vornherein auch in ihrer Orientierung vorgeben. Seien ψ_l^m und φ_k^n die Eigenfunktionen der wechselwirkenden Moleküle, so handelt es sich demgemäß im allgemeinen um folgende 13 Eigenfunktionen u_i:

$$u_0 = \psi_l^m \varphi_k^n$$

$$\begin{aligned}
u_1 &= \psi_{l+1}^{m} \varphi_{k+1}^{n} & \qquad u_4 &= \psi_{l-1}^{m} \varphi_{k-1}^{n} \\
u_2 &= \psi_{l+1}^{m+1} \varphi_{k+1}^{n-1} & \qquad u_5 &= \psi_{l-1}^{m+1} \varphi_{k-1}^{n-1} \\
u_3 &= \psi_{l+1}^{m-1} \varphi_{k+1}^{n+1} & \qquad u_6 &= \psi_{l-1}^{m-1} \varphi_{k-1}^{n+1} \\
u_7 &= \psi_{l+1}^{m} \varphi_{k-1}^{n} & \qquad u_{10} &= \psi_{l-1}^{m} \varphi_{k+1}^{n} \\
u_8 &= \psi_{l+1}^{m+1} \varphi_{k-1}^{n-1} & \qquad u_{11} &= \psi_{l-1}^{m+1} \varphi_{k+1}^{n-1} \\
u_9 &= \psi_{l+1}^{m-1} \varphi_{k-1}^{n+1} & \qquad u_{12} &= \psi_{l-1}^{m-1} \varphi_{k+1}^{n+1}
\end{aligned}$$

Die Säkulargleichung (31) ist hier von 13. Ordnung. Nur die zwölf Glieder $V_{i0} = V_{0i}$ sind von Null verschieden, die übrigen verschwinden wegen des Kombinationsverbotes für $\Delta l = 2$ bzw. $\Delta l = 0$. Die Säkulardeterminante hat nur eine Zeile $\neq 0$ und eine Spalte $\neq 0$, und auf der Diagonalen treten nur fünf verschiedene Glieder auf. Mit der Bezeichnung $V_i = V_{i0}$, $x = \mathcal{E}_{kl}^{(1)}$ und*

$$\left.\begin{aligned}
\mathcal{E}_1 &= \frac{l+k+2}{4\pi^2 A} h^2 \\
\mathcal{E}_2 &= -\frac{l+k}{4\pi^2 A} h^2 \\
\mathcal{E}_3 &= \frac{l-k+1}{4\pi^2 A} h^2 \\
\mathcal{E}_4 &= \frac{k-l+1}{4\pi^2 A} h^2
\end{aligned}\right\} \tag{84}$$

* Wir lassen von jetzt ab (0) bei den ungestörten Energiewerten weg.

lautet die Säkulargleichung (31):

$$\begin{vmatrix}
-x & V_1 & V_2 & V_3 & V_4 & V_5 & V_6 & V_7 & V_8 & V_9 & V_{10} & V_{11} & V_{12} \\
V_1 & \mathcal{E}_1-x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
V_2 & 0 & \mathcal{E}_1-x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
V_3 & 0 & 0 & \mathcal{E}_1-x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
V_4 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_2-x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
V_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_2-x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
V_6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_2-x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
V_7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_3-x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
V_8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_3-x & 0 & 0 & 0 & 0 \\
V_9 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_3-x & 0 & 0 & 0 \\
V_{10} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_4-x & 0 & 0 \\
V_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_4-x & 0 \\
V_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_4-x
\end{vmatrix} = 0$$

oder

$$\begin{aligned}
R^6 x(\mathcal{E}_1-x)^3(\mathcal{E}_2-x)^3(\mathcal{E}_3-x)^3(\mathcal{E}_4-x)^3 &+ a_1^2(\mathcal{E}_1-x)^2(\mathcal{E}_2-x)^3(\mathcal{E}_3-x)^3(\mathcal{E}_4-x)^3 \\
&+ a_2^2(\mathcal{E}_1-x)^3(\mathcal{E}_2-x)^2(\mathcal{E}_3-x)^3(\mathcal{E}_4-x)^3 \\
&+ a_3^2(\mathcal{E}_1-x)^3(\mathcal{E}_2-x)^3(\mathcal{E}_3-x)^2(\mathcal{E}_4-x)^3 \\
&+ a_4^2(\mathcal{E}_1-x)^3(\mathcal{E}_2-x)^3(\mathcal{E}_3-x)^3(\mathcal{E}_4-x)^2 = 0 \quad (35)
\end{aligned}$$

Hierbei ist im Hinblick darauf, daß die V_k den Faktor R^{-3} enthalten, die Abkürzung

$$\frac{a_i^2}{R^6} = V_{3i}^2 + V_{3i-1}^2 + V_{3i-2}^2$$

gebraucht. Wir interessieren uns nur für eine einzige der 13 Lösungen von (35), nämlich für diejenige, welche im lim $R \to \infty$ verschwindet. Wir können (35) daher durch $[(\mathcal{E}_1 - x)(\mathcal{E}_2 - x)(\mathcal{E}_3 - x)(\mathcal{E}_4 - x)]^3$ dividieren, da die hierbei verlorengehenden acht Lösungen $x = \mathcal{E}_i$ uns nicht interessieren. (Sie sind, wie in § 7 bemerkt, in der betrachteten Näherung auch nicht richtig.) Man erhält:

$$R^6 x = \frac{a_1^2}{x-\mathcal{E}_1} + \frac{a_2^2}{x-\mathcal{E}_2} + \frac{a_3^2}{x-\mathcal{E}_3} + \frac{a_4^2}{x-\mathcal{E}_4}. \quad (36)$$

Man löst diese Gleichung fünften Grades am bequemsten graphisch, indem man die linke sowohl wie die rechte Seite von (36) einzeln als Funktionen von x aufträgt. Die Abszissen der Schnittpunkte ergeben die Lösungen von (36). Die linke Seite ergibt eine Gerade durch den Nullpunkt, deren Steigung ein Maß für die Entfernung der beiden Moleküle darstellt. Dreht man im Uhrzeigersinn die Gerade aus der senkrechten in die wagerechte Lage, so korrespondiert dem die Annäherung der Dipole aus unendlicher Entfernung bis zur Distanz Null. Im allgemeinen schneidet diese Gerade die Kurve der rechten Seite von (36) in fünf Punkten. Es interessiert aber nur derjenige Schnittpunkt, dessen Abszisse stetig Null wird, wenn die

Schnittgerade in die senkrechte Lage gedreht wird. Die Abszisse dieses Punktes bei beliebiger Lage der Geraden gibt die Energiestörung des betrachteten Molekülpaares an.

Man hat sechs wesentliche Fallunterscheidungen:

I. $l > 0,\ k > 0,\ |l - k| = \Delta > 1$ (Fig. 2).

Man sieht, die Wechselwirkung wächst bei noch so starker Annäherung der Moleküle nicht über eine gewisse Schranke, welche von der Größenordnung $h^2/4\,\pi^2 A$ ist. Die Gültigkeit des $1/R^6$-Gesetzes der zweiten Näherung

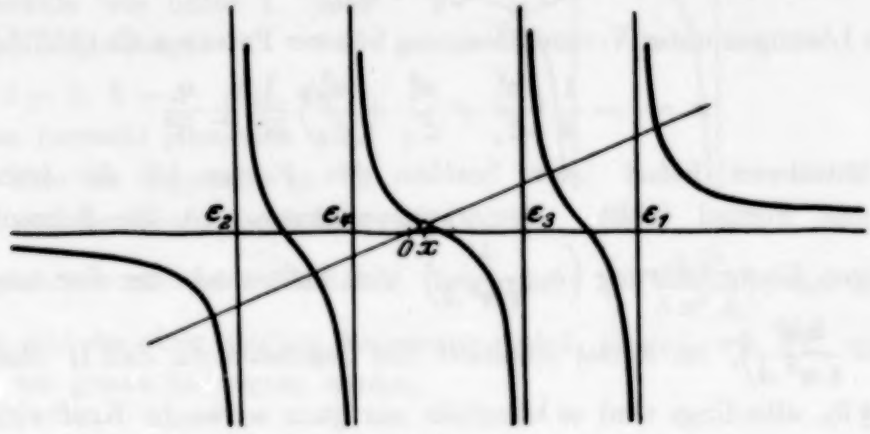


Fig. 2.

(§ 6) ist also nur auf sehr große Distanzen beschränkt. Im allgemeinen wird man von dieser winzigen Wechselwirkung überhaupt ganz absehen dürfen.

II. $l > 0,\ k > 0,\ l = k + 1$ (Resonanz) (Fig. 3).

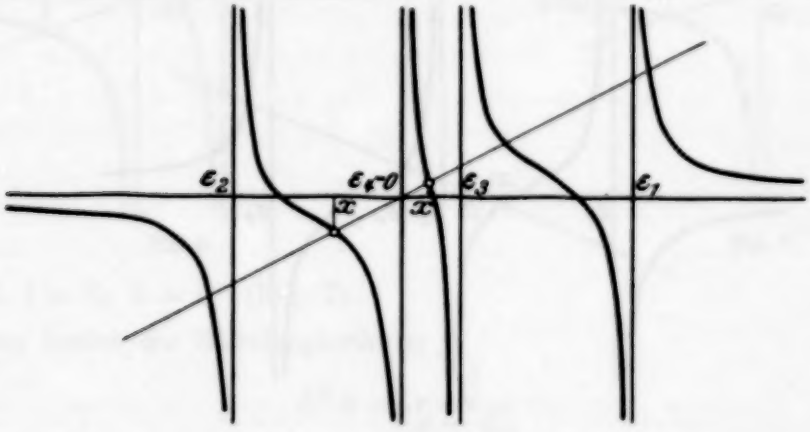


Fig. 3.

Hier wird $E_4 = 0$. Das hat zur Folge, daß zwei Lösungen in Betracht kommen, welche für schwache Wechselwirkung zusammenrücken. Das entspricht dem Umstand, daß in diesem Falle Resonanzentartung mit dem

Zustand $l' = l - 1$, $k' = k + 1$ vorliegt, welche bei Kopplung der Systeme zu einer Resonanzaufspaltung Anlaß gibt. Die Gleichung fünfter Ordnung nimmt die spezielle Form an:

$$R^6 x = \frac{a_1^2}{x - \mathcal{E}_1} + \frac{a_2^2}{x - \mathcal{E}_2} + \frac{a_3^2}{x - \mathcal{E}_3} + \frac{a_4^2}{x}.$$

Für großes R kann man sie durch folgende quadratische Gleichung für die uns interessierenden Lösungen $|x| \ll |\mathcal{E}_i|$ ersetzen:

$$R^6 x^2 + \left(\frac{a_1^2}{\mathcal{E}_1} + \frac{a_2^2}{\mathcal{E}_2} + \frac{a_3^2}{\mathcal{E}_3}\right) x + a_4^2 = 0,$$

deren Lösungen unter Vernachlässigung höherer Potenzen als $(1/R)^6$ lauten:

$$x = -\frac{1}{2}\left(\frac{a_1^2}{\mathcal{E}_1} + \frac{a_2^2}{\mathcal{E}_2} + \frac{a_3^2}{\mathcal{E}_3}\right)\frac{1}{R^6} \pm \frac{a_4}{R^3}.$$

Ihr Mittelwert liefert (man beachte den Faktor $\frac{1}{2}$!) die früher angegebene Formel (26b). Bemerkenswerterweise ist die Schranke der positiven Energiestörung $\left(\sim \frac{h^2}{4\pi^2 A}\right)$ viel kleiner als die der negativen $\left(\sim -\frac{k h^2}{4\pi^2 A}\right)$, im Mittel resultiert (im Gegensatz zu Fall I) Anziehung (vgl. § 6), allerdings sind es ebenfalls nur ganz schwache Kraftwirkungen in relativ großen Distanzen.

III. $l = k > 0$ (Fig. 4).

Bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit (und nur in diesem Falle) rückt $\mathcal{E}_4$ über den Nullpunkt und wird positiv, und zwar fällt $\mathcal{E}_4$ und $\mathcal{E}_3$

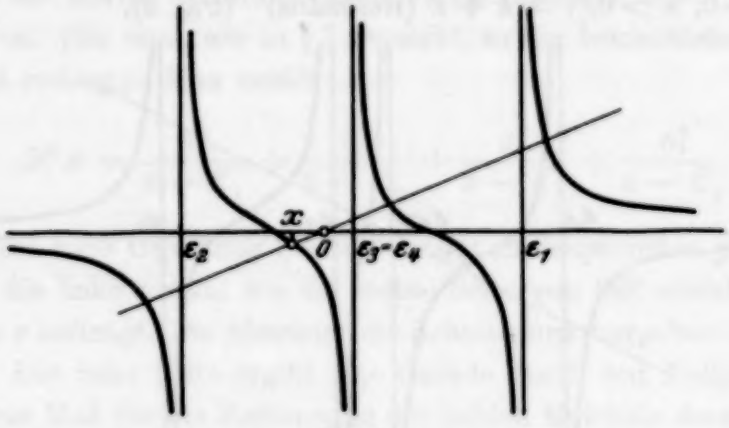


Fig. 4.

zusammen. Die Eigenwertstörung wird negativ. Sie bleibt aber, ebenso wie in den vorher diskutierten Fällen, beschränkt und zwar etwa von der Größenordnung $-\frac{k h^2}{4\pi^2 A}$.

Wenn das eine Molekül sich im rotationslosen Zustand befindet, existieren keine Eigenfunktionen u_4, u_5, u_6, u_{10}, u_{11} und u_{12}. Die Gleichung (36) reduziert sich auf die Gleichung dritter Ordnung:

$$R^6 x = \frac{a_1^2}{x - \mathcal{E}_1} + \frac{a_3^2}{x - \mathcal{E}_3}. \quad (36\,a)$$

IV. $l = 0$, $k > 1$ (Fig. 5).

In diesem Falle verhalten sich die Moleküle wie unter I. (sehr schwache Abstoßung).

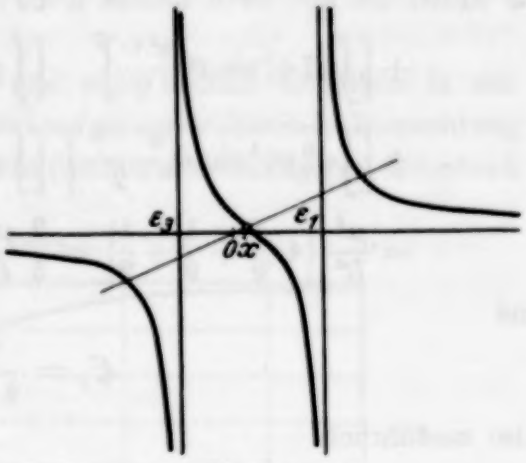


Fig. 5.

V. $l = 0$, $k = 1$ (Fig. 6).

Hier herrscht Resonanz (wie in II.), aber im Gegensatz zu II. ist hier nur der obere der beiden in Betracht kommenden Zustände beschränkt $\left(< \frac{3h^2}{4\pi^2 A}\right)$, der untere dagegen gibt zu einer starken Anziehung Anlaß, ähnlich wie VI., welche letztere wir genau berechnen werden.

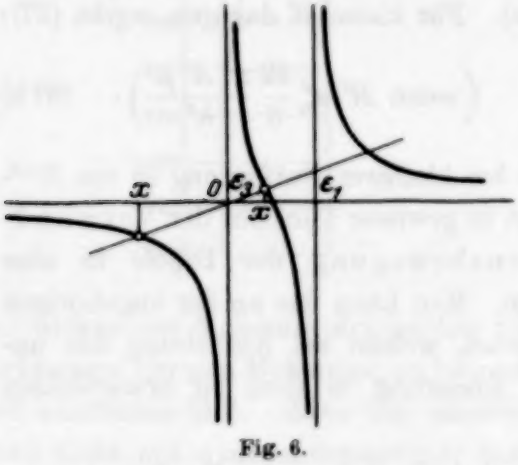


Fig. 6.

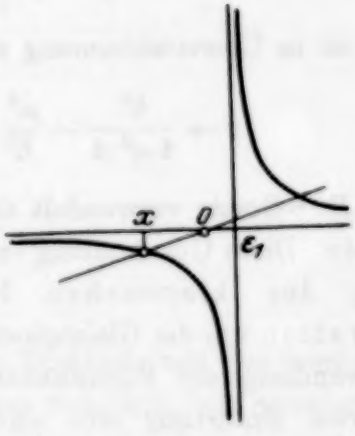


Fig. 7.

VI. $l = 0$, $k = 0$ (Fig. 7).

Hier lautet die Säkulargleichung

$$R^6 x = \frac{a_1^2}{x - \mathcal{E}_1}. \quad (36\,b)$$

Diejenige Lösung dieser Gleichung, welche im $\lim R \to \infty$ verschwindet, lautet:

$$x = \frac{\mathcal{E}_1}{2} - \sqrt{\frac{\mathcal{E}_1^2}{4} + \frac{a_1^2}{R^6}}.$$

Hierin ist

$$\frac{a_1^2}{R^6} = V_{01}^2 + V_{02}^2 + V_{03}^2 = \frac{\mu^4}{R^6}\left\{4\left[\int \psi_0^0 \bar{\psi}_1^0 \cos\vartheta_1 d\tau_1\right]^2\left[\int \varphi_0^0 \bar{\varphi}_1^0 \cos\vartheta_2 d\tau_2\right]^2\right.$$
$$+\left[\int \psi_0^0 \bar{\psi}_1^1 \sin\vartheta_2 \frac{e^{i\eta_1}}{2}\right]^2\left[\int \varphi_0^0 \bar{\varphi}_1^{-1} \sin\vartheta_2 \frac{e^{-i\eta_2}}{2} d\tau_2\right]^2$$
$$\left.+\left[\int \psi_0^0 \bar{\psi}_1^{-1} \sin\vartheta_1 \frac{e^{-i\eta_1}}{2}\right]^2\left[\int \varphi_0^0 \bar{\varphi}_1^1 \sin\vartheta_2 \frac{e^{i\eta_2}}{2} d\tau_2\right]^2\right\}$$
$$= \frac{\mu^4}{R^6}\left\{4\cdot\frac{1}{9}+\frac{1}{9}+\frac{1}{9}\right\} = \frac{2}{3}\frac{\mu^4}{R^6}$$

und

$$\mathcal{E}_1 = \frac{2h^2}{4\pi^2 A}.$$

Also ausführlich:

$$x = \frac{h^2}{4\pi^2 A} - \frac{h^2}{4\pi^2 A}\sqrt{1+\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{R^6}\cdot\frac{16\pi^4 A^2}{h^4}}. \tag{37}$$

Für große R erhält man:

$$x \to -\frac{\mu^4}{R^6}\cdot\frac{4\pi^2 A}{3h^2} \qquad \left(\text{wenn } R^6 \gg \frac{32}{3}\frac{\pi^4 A^2 \mu^4}{h^4}\right). \tag{37a}$$

Das ist in Übereinstimmung mit (26a). Für kleine R dagegen ergibt (37):

$$x \to \frac{h^2}{4\pi^2 A} - \frac{\mu^2}{R^3}\sqrt{\frac{2}{3}} \qquad \left(\text{wenn } R^6 \ll \frac{32}{3}\frac{\pi^4 A^2 \mu^4}{h^4}\right). \tag{37b}$$

Das R^{-6}-Gesetz verwandelt sich also bei kleinerer Entfernung in ein R^{-3}-Gesetz. Diese Umwandlung entspricht in gewisser Hinsicht der Verwandlung der klassischen Rotationsbewegung der Dipole in eine Libration um die Gleichgewichtslage. Man kann das an der zugehörigen Umwandlung der Eigenfunktion ablesen, welche bei Aufhebung der unscharfen Entartung eine endliche Änderung in dem zu erwartenden Sinne erfährt.

Es wäre schließlich noch hervorzuheben, daß unsere Rechnung trotz Berücksichtigung der unscharfen Entartung für sehr kurze Distanzen ungenau werden muß; denn es kann gewiß nicht ausreichend sein, bei beliebig starken Störungen die Eigenfunktion nur durch eine beschränkte Zahl von ungestörten Funktionen darzustellen. Immerhin kann man für den Fehler eine grobe obere Grenze angeben. Die Energie kann nicht niedriger als die zweier parallel eingestellter Dipole nach der klassischen Theorie sein. Man sieht, daß der Ausdruck (37b) diesem Werte schon ver-

hältnismäßig nahe kommt; der begangene Fehler hält sich somit innerhalb eines relativ kleinen Spielraumes; er kann den Ausdruck (37b) im Falle sehr kleiner Distanzen höchstens um einen Faktor etwa von der Größe 2 modifizieren.

Zur Auswertung dieser Kräfte und zum Einbau derselben in die Theorie der Zustandsgleichung wäre jetzt auf sie eine statistische Betrachtung anzuwenden, man hätte das Gas als ein (temperaturabhängiges) Gemisch

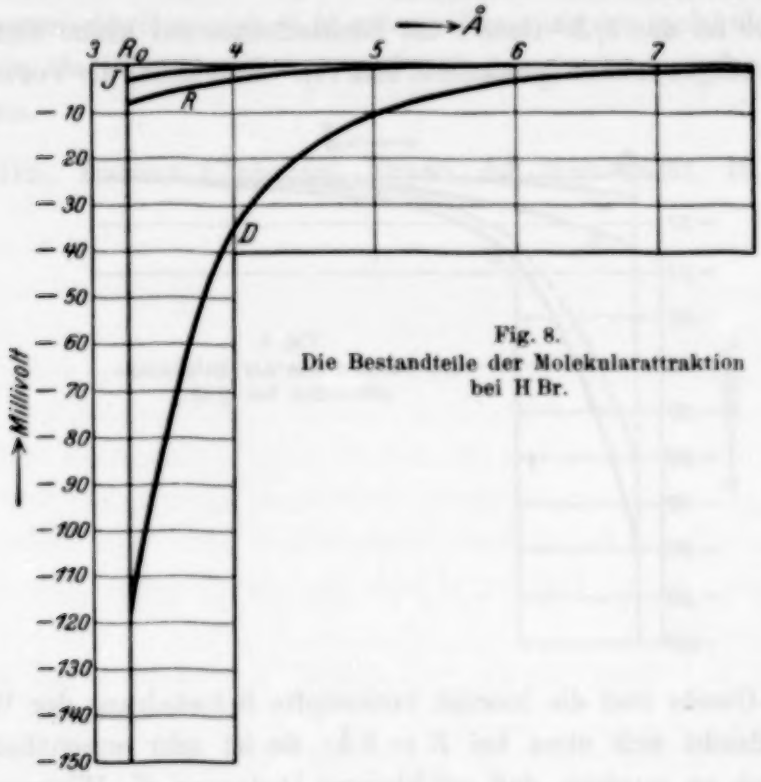


Fig. 8.
Die Bestandteile der Molekularattraktion bei H Br.

der wirksamen Moleküle der beiden untersten Zustände mit den weniger wirksamen übrigen Molekülen zu betrachten, was sich ohne jede Schwierigkeit ausführen läßt. Aber ich möchte diese schon allzu lang gewordene Note nicht mit ganz andersartigen und sehr in die Einzelheiten gehenden Berechnungen noch mehr belasten, sondern mich hier damit begnügen, einen Einblick wenigstens in die Größenverhältnisse der verschiedenen Bestandteile der Molekularattraktion zu geben. In der Fig. 8 sind für H Br — also für ein schwaches Dipolgas — die Potentialkurven der drei Effekte eingetragen, und zwar beim Richteffekt für den Fall des rotationslosen Zustandes (absoluter Nullpunkt). Man sieht, daß der Richteffekt (R) selbst in diesem günstigsten Falle nur eine ganz geringe Rolle gegenüber dem Dispersionseffekt (D) spielt, und daß der Influenz-

effekt (J) völlig zu vernachlässigen ist. Das steht durchaus in Übereinstimmung mit unserem Befund, daß wir in § 4 die van der Waalssche Konstante von HBr bereits allein auf Grund des Dispersionseffektes größenordnungsmäßig erfassen konnten. Dagegen ist bei HCl der Richteffekt laut vorstehendem Diagramm schon merklicher, in Übereinstimmung hiermit liefert in Tabelle 3 der Dispersionseffekt allein noch nicht die gesamte Attraktion; tatsächlich ist bei HCl auch bereits eine schwache Neigung zu Assoziationen vorhanden.

In Fig. 9 ist das $1/R^6$-Gesetz des Richteffektes auf kleine Entfernung extrapoliert eingezeichnet (punktierte Kurve). Man sieht, die Verwandlung

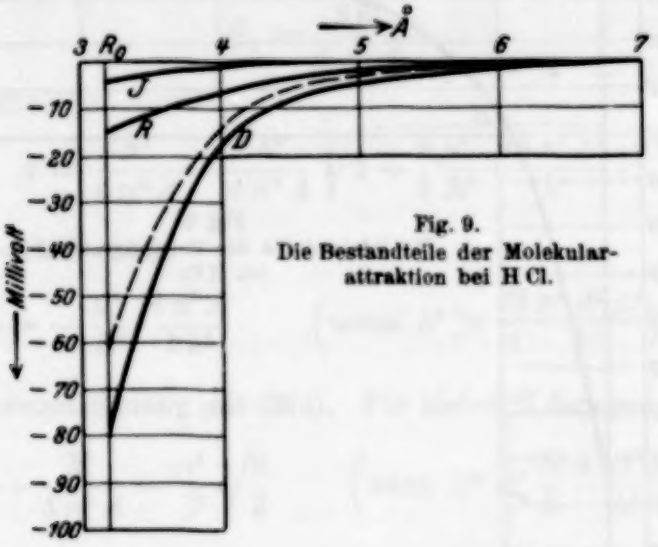


Fig. 9.
Die Bestandteile der Molekularattraktion bei H Cl.

in ein $1/R^3$-Gesetz und die hiermit verknüpfte Schwächung der Wechselwirkung vollzieht sich etwa bei $R = 5$ Å; sie ist sehr wesentlich dafür verantwortlich zu machen, daß auf kleinere Distanzen die Wirkungen des permanenten molekularen Dipolmomentes gegenüber dem Dispersionseffekt so sehr zurücktreten.

Wir haben uns in dieser Arbeit darauf beschränkt, die Molekularkräfte isoliert, d. h. so wie sie im Einzelprozeß auftreten, zu bestimmen; uns kam es zunächst darauf an, festzustellen, was man auf Grund unserer Kenntnis der Molekülstruktur über die Molekularkräfte sagen kann, und wir konnten dementsprechend dieselben nur größenordnungsmäßig an der Erfahrung erproben. Eine gründliche Prüfung der Theorie wird man erst im Zusammenhang mit einer detaillierteren Betrachtungsweise erwarten können. Es besteht selbstverständlich nicht das geringste Hindernis, die früher im Rahmen der klassischen Theorie ausgeführten genaueren Berechnungen der Reihenentwicklung der zweiten Virialkoeffizienten nunmehr auch auf

die hier diskutierten Elementarkräfte zu übertragen, und es wäre von großem Werte, wenn ähnliche Berechnungen wirklich ausgeführt würden. Indes wird die Anwendung derartig feiner Methoden mit einer gleichzeitigen Entwicklung unserer Kenntnis der Molekularkräfte Hand in Hand zu gehen haben. Es hat wenig Sinn, jene Präzisionsmethoden auf die noch sehr ungenau bestimmten Kräfte unmittelbar anzuwenden, sondern man wird vorteilhaft in Zukunft den umgekehrten Weg gehen und an Hand der empirischen Zustandsgleichung nunmehr versuchen, auch in allen Einzelheiten numerische Genauigkeit in unserer Kenntnis der molekülaren Kraftfelder, wie sie hier klassifiziert und näherungsweise berechnet wurden, zu erzielen.

Berlin, Institut f. theoret. Physik der Universität, 10. Mai 1930.

Über die Struktur der Absorptionsbanden des Tellurs.

Von **A. Przeborski** in Warschau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Mai 1930.)

Es wurden zwei Reihen von Absorptionslinien des Tellurdampfes in den Gebieten 5393 bis 5405 und 5357 bis 5368 Å gefunden und ihre Konvergenzen bestimmt. Es wurde das Trägheitsmoment des Te_2-Moleküls und der Abstand zwischen zwei Atomen desselben bestimmt. Dieser Abstand weicht wenig vom mittels Röntgenstrahlanalyse bestimmten Abstand zwischen zwei nächsten Atomen im Kristallgitter des Tellurs im festen Zustand ab.

In der vorliegenden Arbeit ist die Feinstruktur der Absorptionsbanden des Tellurdampfes, welcher meistens aus zweiatomigen Molekülen besteht, untersucht und das Trägheitsmoment von zweiatomigen Molekülen dieses Elements bestimmt. Bis jetzt sind solche Bestimmungen für schweratomige Elemente nur für Jod durchgeführt*.

Anläßlich dieser Arbeit hat der Verfasser die Annahme gemacht, daß für diese elektronegativen Elemente, welche leicht zweiatomige Moleküle bilden, der Abstand zwischen Atomen in solchen Molekülen nicht zuviel vom Abstand zweier am nächsten liegenden Atomen im Kristallgitter solcher Elemente im festen Zustand abweichen darf. Für Tellur, das zu den Elementen dieser Gattung gehört, hat der Verfasser die Annahme vollständig bestätigt.

Die ersten Untersuchungen über Absorptionsbanden des Tellurs sind von F. Diestelmeier** unternommen. Die systematische Bandenanordnung wurde von B. Rosen*** durchgeführt. Doch haben alle früheren Arbeiten keinen Aufschluß über die Feinstruktur gegeben.

Im Jahre 1929 hat W. Kessel**** während seiner Untersuchungen über Resonanzserien des Tellurs den Abstand zweier Komponenten in manchen Hauptdubletten bestimmt. Die ersten vom Verfasser mit Hilfe kleiner Dispersion (10 bis 50 Å/mm) angestellten Untersuchungen haben deutlich die Existenz einer Feinstruktur der Absorptionsbanden bewiesen.

Außerdem hat man einige neue Absorptions- und Fluoreszenzbanden gefunden, welche von Rosen nicht entdeckt wurden.

---

* R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923; A. Kratzer und E. Sudholt, ZS. f. Phys. **33**, 144, 1925.

** F. Diestelmeier, ZS. f. wiss. Photogr. **15**, 18, 1916.

*** B. Rosen, ZS. f. Phys. **41**, 69, 1927.

**** W. Kessel, C. R. Soc. Pol. de Phys. **4**, 183, 1929.

Es muß bemerkt werden, daß der Verfasser auf seinen Aufnahmen auch einige deutliche Kanten, welche an der langwelligen Seite der Banden liegen, beobachten konnte. Diese Kanten kommen auch bei Verwendung einer großen Dispersion zum Vorschein.

Außerdem hat man bei größerem Druck eine Absorption im näheren Ultraviolett (mindestens bis 3300 Å) gefunden.

Die Untersuchungen über dies Kantensystem werden jetzt weitergeführt und die Ergebnisse sollen binnen kurzem veröffentlicht werden.

Für die Auflösung der Banden hat man einen prismatischen Spektrographen mit einer großen Dispersion (in Violett bis 0,9 Å/mm) benutzt. Im Spektralgebiet um etwa 5500 Å sinkt diese Dispersion bis zu 3 bis 4 Å/mm.

Man hat sich folgender Apparatur bedient:

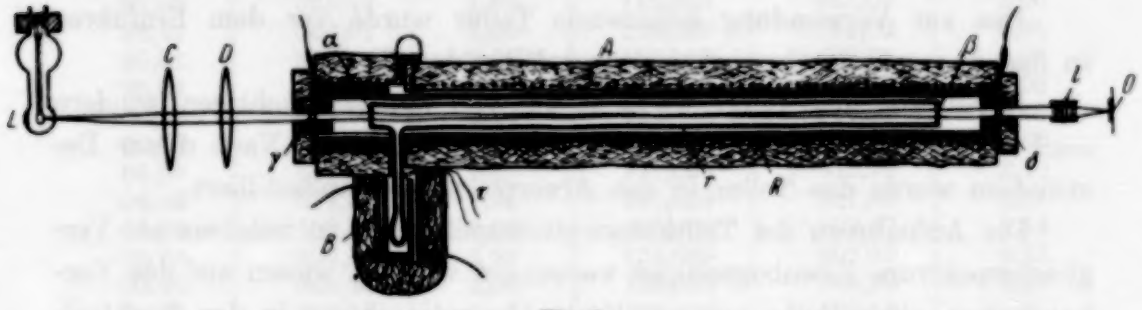


Fig. 1.

Der Tellurdampf befand sich in einem 1 m langen und 3 cm weiten Quarzrohr r mit an beiden Enden aufgeschmolzenen planparallelen Quarzplatten α und β (siehe die Zeichnung) und mit einem angeschmolzenen kleinen dünnen Seitenröhrchen, das an seinem Ende erweitert war. Auf diese Weise konnte man Temperatur und Druck im großen Rohre r unabhängig voneinander ändern.

Das Rohr r befand sich in einem elektrischen Ofen. Um die Temperatur im Quarzgefäß möglichst gleichförmig zu erhalten, war der Ofen um ein eisernes Rohr R gewunden. Die Teile A und B des Ofens konnte man unabhängig voneinander erwärmen. Der Ofen war mit Asbestpfropfen, in welchen planparallele Quarzfenster γ und δ (etwa 3 cm Durchmesser) eingesetzt waren, an beiden Enden verschlossen.

Um eine möglichst kurze Expositionszeit zu erzielen, bediente man sich der folgenden optischen Apparatur.

Als Lichtquelle diente eine Philipssche Kinolampe L (50 Amp. und 15 Volt) mit einem inneren Spiegel. Die Lichtstärke dieser Lampe bei 1 cm Leuchtfläche war etwa 3000 Kerzen.

Die Linsen C und D kondensierten das Licht etwa in der Mitte des Quarzrohres.

Nach Verlassen des Ofens wurden die Strahlen mittels einer achromatischen Lupe l auf dem Spektrographenspalte O wiederum vereinigt.

Im Gebiet 5000 bis 6000 Å dauerte die Exposition ungefähr 6 Minuten, im Violett ungefähr eine halbe Stunde und überschritt nicht 1 Stunde.

Zur Messung der Temperatur diente ein Thermoelement, das sich im kleinen Ofen B befand. Wegen ungleichförmiger Temperatur des Ofens war sie nur annähernd bestimmt. Man konnte jedoch verhältnismäßig genau über Temperaturdifferenzen urteilen. Für Aufnahmen im Gebiet 4000 bis 4500 Å betrug die Temperatur des Ofens B ungefähr 450°, im gelben und grünen Gebiet des Spektrums ungefähr 550°, im großen Ofen A änderte man die Temperatur von 550 bis 750°.

Das zur Verwendung kommende Tellur wurde vor dem Einführen in das Absorptionsrohr mehrmals sorgfältig destilliert.

Dabei trug man Sorge, es nicht nur von weniger flüchtigen, sondern auch von leicht flüchtigen Beimischungen zu reinigen. Nach dieser Destillation wurde das Tellur in das Absorptionsrohr eindestilliert.

Die Aufnahmen des Tellurabsorptionsspektrums, in welchem als Vergleichsspektrum Eisenbogenlinien verwendet wurden, wiesen auf das Vorhandensein einer Reihe von regulären Absorptionslinien in den Spektralgebieten 5393 bis 5405 Å und 5357 bis 5368 Å hin.

In einer jeden von diesen Reihen weist die Regelmäßigkeit der Linien auf ihre Zugehörigkeit zu einem einzigen Zweige derselben Bande hin.

Es wurden mittels einer empirischen Formel zweiten Grades die Wellenzahlen dieser Linien berechnet.

In der zweiten Spalte der Tabellen 1 und 2 (S. 283 und 284) sind die Zahlen angegeben (in der Tabelle 1 für 5393 bis 5405 Å, in der Tabelle 2 für 5357 bis 5368 Å).

Genauer sind die relativen Werte der Wellenzahlen, dagegen können die absoluten Werte weit größere (bis 0,4 cm) Fehler enthalten.

Die Wellenzahlen der Linien eines gewissen Zweiges einer Absorptionsbande können in eine bekannte angenäherte Formel zusammengefaßt werden:

$$\nu = A + 2Bm + Cm^2 = \nu(m), \tag{1}$$

wo A, B und C Koeffizienten sind und m die Rotationsquantenzahl bedeutet.

Für Te_2 ist C eine negative Zahl, weil die Kanten sich an der kurzwelligen Seite der Bande befinden.

Tabelle 1.

Wellenlängen λ und Wellenzahlen ν der Linien im Spektralgebiet 5393 bis 5405 Å, die der Kante $\lambda = 5364{,}7$ Å, $\nu = 18640{,}3\ \mathrm{cm}^{-1}$ angehören. Die berechneten Wellenzahlen sind nach der Formel $\nu = 18340{,}3 - 0{,}00867\, n^2$ gefunden.

Beobachtet			Berechnet		
λ	ν	$\Delta\nu$	n	ν	$\Delta\nu$
5393,90	18 539,50	2,20	108,028	18 539,50	1,87
94,54	537,30	1,92	109,028	537,63	1,89
95,10	535,38	1,86	110,028	535,74	1,91
95,65	533,52	1,95	111,028	533,83	1,93
96,21	531,57	1,45	112,028	531,90	1,94
96,63	530,12	2,13	113,028	529,96	1,97
97,25	527,99	2,05	114,028	527,99	1,97
97,65	525,94	1,93	115,028	526,02	2,00
98,41	524,01	2,05	116,028	524,02	2,01
99,01	521,96	2,06	117,028	522,01	2,03
99,61	519,90	2,20	118,028	519,98	2,05
5400,25	517,70	1,81	119,028	517,93	2,06
00,78	515,89	2,06	120,028	515,87	2,09
01,38	513,83	2,47	121,028	513,78	2,10
02,10	511,36	1,88	122,028	511,68	2,11
02,65	509,48	2,37	123,028	509,57	2,14
05,34	507,11	1,91	124,028	507,43	2,15
03,90	505,20	2,09	125,028	505,28	2,17
04,51	503,11	—	126,028	503,11	—

Die Formel (1) kann durch die Formel

$$\nu = A_1 + Cn^2 \tag{2}$$

ersetzt werden, wo $A_1 = A - \frac{B^2}{C}$, $n = m - m_0$, wobei $m_0 = \frac{-B}{A}$ einem Extremalwert der Funktion $\nu(m)$ entspricht.

A_1 ist der Wellenzahl der entsprechenden Kante nahe gleich. Die Zahl $2C$, die, wie leicht ersichtlich, die Konvergenz der Linienfolge charakterisiert, kann man die Konvergenz dieser Folge nennen.

Auf der kurzwelligen Seite der Linienfolge 5393 bis 5405 Å liegen die Kanten $\lambda = 5387$ Å, $\lambda = 5364$ Å und $\lambda = 5336$ Å. Die Konvergenz dieser Linienreihe entspricht der Kante $\lambda = 5364$ Å.

Dies berücksichtigend kann man die Reihe durch die Formel

$$\nu = 18340{,}3 - 0{,}00867\, n^2 \tag{3}$$

darstellen.

Tabelle 2.

Wellenlängen λ und Wellenzahlen ν der Linien im Spektralgebiet 5357 bis 5368 Å, die der Kante $\lambda = 5336{,}2$ Å, $\nu = 18740\,\mathrm{cm}^{-1}$ angehören. Die berechneten Wellenzahlen sind nach der Formel $\nu = 18740 - 0{,}008874\,n^2$ gefunden.

Beobachtet			Berechnet		
λ	ν	$\Delta\nu$	n	ν	$\Delta\nu$
5356,86	18 667,65	1,50	90,48	18 667,65	1,61
57,29	666,15	1,71	91,48	666,04	1,62
57,78	664,44	1,63	92,48	664,42	1,65
58,25	662,81	1,50	93,48	662,77	1,66
58,67	661,31	1,71	94,48	661,11	1,68
59,17	659,60	1,63	95,48	659,43	1,69
59,64	657,97	1,95	96,48	657,74	1,72
60,20	656,02	1,74	97,48	656,02	1,73
60,70	654,28	2,02	98,48	654,29	1,75
61,28	652,26	1,74	99,48	652,54	1,77
61,78	650,52	1,95	100,48	650,77	1,78
62,34	648,57	1,38	101,48	648,99	1,80
62,71	647,29	1,54	102,48	647,19	1,82
63,14	645,75	1,91	103,48	645,37	1,84
63,70	643,84	1,80	104,48	643,53	1,86
64,22	642,04	2,08	105,48	641,67	1,87
64,82	639,96	2,34	106.48	639,80	1,89
65,49	637,62	1,98	107,48	637,91	1,91
66,06	635,64	1,73	108,48	636,00	1,93
66,56	633,91	1,78	109,48	634,07	1,94
67,07	632,13	—	110,48	632,13	—

In (3) ist $n = 108{,}028$ für die Linie $\nu = 1853{,}5$ cm. Die Wellenzahlen der Linienreihe 5357 bis 5368 Å könnte man mittels der Formel

$$\nu = 18740 - 0{,}00884\,n^2 \qquad (4)$$

darstellen; hier ist die Zahl 18740 die Wellenzahl der erwähnten Kante.

Man sieht, daß in (3) und (4) die Koeffizienten bei n^2 sich nur wenig voneinander unterscheiden.

In der fünften Spalte der Tabellen 1 und 2 sind mittels Formel (3) und (4) berechnete Werte von ν angegeben.

Es muß bemerkt werden, daß die Wellenzahlen der beiden Bandenkanten $\lambda = 5364$ Å und $\lambda = 5336$ Å aus den Platten, die mit kleiner Dispersion belichtet wurden, bestimmt sind.

In seiner erwähnten Arbeit gibt W. Kessel den Komponentenabstand im Hauptdublett der durch die Hg-Linie 4358 Å erregten Resonanzserie des Tellurs an. Dieser Abstand beträgt $2{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$. Die Linie von größerer Wellenzahl hat die größere Intensität. Eben diese Linie fällt auf die Hg-

Linie (etwa 4358 Å). Meine in diesem Gebiet mittels Spektrographen von großer Dispersion erhaltenen Wellenzahlenmessungen der Kanten des Tellurs deuten das Vorhandensein nur einer einzigen Kante $\nu = 22946\ \mathrm{cm}^{-1}$ an, die sich in der Nähe der Hg-Linie (ungefähr $\lambda = 4358$ Å) auf der Seite größerer Wellenzahlen befindet.

Der Dublettenabstand von W. Kessel ist so klein, daß nur die einzige Voraussetzung möglich ist, daß das Kesselsche Dublett der oben erwähnten Kante $\nu = 22946$ angehört.

Meine Messungen zeigen ziemlich gut (mit einem Fehler von etwa $0{,}2\ \mathrm{cm}^{-1}$) die Wellenzahlendifferenz der oben erwähnten Kante und der Hg-Linie $\lambda = 4358$ Å; sie beträgt $1{,}5\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Die Wellenzahlen der Linie der Bande der oben erwähnten Kante $\nu = 22946\ \mathrm{cm}^{-1}$ kann man mittels der Formel

$$\nu = A + 2Bm + Cm^2 \tag{5}$$

darstellen, wobei $A_1 = A - B^2/C = 22946\ \mathrm{cm}^{-1}$ unsere Kantenwellenzahl und m die Rotationsquantenzahl ist; der Koeffizient bei m^2 darf nicht stark von den Koeffizienten bei n^2 in (3) und (4) abweichen; deswegen kann man in die Formel (5) das C gleich dem Koeffizienten in (3) bei n^2 setzen, also $C = -0{,}0086$.

Weil unser Dublettenabstand Δ, wie oben erwähnt, gleich $2{,}2\ \mathrm{cm}^{-1}$ ist, so haben wir:

$$\Delta = 4Bm = 2{,}2\ \mathrm{cm}^{-1}, \tag{6}$$

wo m eine Rotationsquantenzahl im erregten Zustande, welcher unserem Dublett entspricht, ist.

Für die Wellenzahl der stärkeren Dublettkomponente $\nu = 22944{,}5\ \mathrm{cm}^{-1}$ haben wir:

$$\nu = A + 2Bm + Cm^2 = 22944{,}5\ \mathrm{cm}^{-1}. \tag{7}$$

Aus den Formeln (6) und (7) erhalten wir, weil $A_1 = 22946\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $C = -0{,}0086\ \mathrm{cm}^{-1}$:

$$B = 3{,}2 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{cm}^{-1}; \quad m = 17. \tag{8}$$

B ist mit dem Trägheitsmoment des Te_2 im niedrigeren Energiezustand verbunden. Aus dem B-Wert erhalten wir, wie bekannt, das Trägheitsmoment J_{Te_2} im Normalzustand:

$$J_{Te_2} = \frac{h}{8\pi^2 B} = 8{,}63 \cdot 10^{-38}\ \mathrm{g\,cm^2}. \tag{9}$$

Beachten wir, daß das Atomgewicht des Tellurs $M_{Te} = 127$ (nahezu) ist, so haben wir den Abstand d_{Te_2} zwischen den Atomen in dem Te_2-Molekül:

$$d_{Te_2} = \sqrt{\frac{2 J_{Te_2}}{m}} = 2{,}87 \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

wo $m = M_{Te}/N$ (N ist die Loschmidtsche Zahl).

Dieser Abstand weicht wenig von dem mittels Röntgenstrahlanalyse erhaltenen Abstande zweier nächsten Atome im Kristallgitter des Tellurs im festen Zustand ab*. Umgekehrt finden wir, den letzteren Abstand als bekannt annehmend und auf den Messungen des Kesselschen Dubletts und der erwähnten Kante $\nu = 22946$ fußend, $C = -0{,}0086$, was vollständig mit dem aus unmittelbaren Messungen gefundenen Werte von C übereinstimmt.

Die Werte von C, J_{Te_2} und d_{Te_2} unterscheiden sich wenig von denjenigen für Jod, die durch A. Kratzer und E. Sudholt in der oben erwähnten Arbeit erhalten worden sind.

Als Wellenzahl der Hg-Linie (etwa $\lambda = 4358$ Å) habe ich $\nu = 22944{,}5\ \text{cm}^{-1}$ angenommen; die Wellenzahl der stärkeren Komponente des Kesselschen Dubletts habe ich mit ihr identifiziert.

Zusammenfassung.

1. Es wurden zwei Reihen von Absorptionslinien des Tellurs, eine im Spektralgebiet 5393 bis 5405 Å, die andere im Gebiet 5357 bis 5368 Å gefunden.

2. Es wurde die Konvergenz der oben erwähnten Reihen bestimmt.

3. Es wurde mit einer Genauigkeit von $0{,}2\ \text{cm}^{-1}$ die Wellenzahl der Kante $\nu = 22946\ \text{cm}^{-1}$ bestimmt und festgestellt, daß das Kesselsche Dublett zu dieser Kante gehört.

4. Es wurden das Trägheitsmoment des Te_2-Moleküls und der Abstand zwischen zwei Atomen desselben berechnet. Dieser Abstand weicht wenig von demselben für Jod ab und ist dem mittels Röntgenstrahlanalyse erhaltenen Abstand zwischen zwei einander am nächsten liegenden Atomen im Kristallgitter des Tellurs im festen Zustande nahe gleich.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. S. Pieńkowski für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit zu danken.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

* H. Geiger und K. Scheel, Handb. d. Phys. Bd. XXIV, S. 333, 1927.

Über einen verbesserten Quarzspektrographen.

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1930.)

Dieser Quarzspektrograph — in seinem konstruktiven Aufbau sich der von V. Schumann* seinerzeit angegebenen Form anschließend — besitzt eine neuartige Einrichtung, um eine Wellenlängenskale neben das Spektrum zu photographieren, die wesentlich abweicht von den bisherigen, dem gleichen Zwecke dienenden Einrichtungen. Bisher erfolgte die Abbildung der Skale durch mechanischen Kontakt, während bei der neuen Einrichtung die Skale auf die Platte durch ein Objektiv projiziert und photographiert wird.

Den bisherigen Einrichtungen zur photographischen Abbildung der Wellenlängenskale haften gewisse Mängel an. Bisher geschah die Abbildung derart, daß man eine Skale mit Hilfe eines Mechanismus dicht vor der photographischen Platte einschaltete und sie dann auf die Platte photographierte. Als Nachteile dieser Einrichtung seien genannt:

1. die leichte Möglichkeit der Dejustierung des Einklappmechanismus;

2. das Zerkratzen der Platte durch die Skale bzw. deren Mechanismus bei nicht genügender Vorsicht;

3. die Schwierigkeit, die zu photographierende Skale in guten Kontakt mit der Platte zu bringen, zumal die Platten bei größeren Spektrographen wegen der gleichmäßigen Schärfe der Spektren über die ganze Länge gekrümmt sein müssen.

Alle diese Nachteile haften der neuen — auch technisch einfacheren — Einrichtung nicht an, weil die zu photographierende Wellenlängenskale auf die Platte projiziert wird.

Als besonderer Vorteil dieser neuen Anordnung mag gelten, daß man nun auch während der Beobachtung des fluoreszierenden Spektrums auf der Uranglasplatte die Möglichkeit hat, ohne photographische Aufnahme das Spektrum meßbar zu verfolgen. Bei der bisherigen Methode ist nach Vorschaltung der Skale weder eine Beobachtung noch eine photographische Aufnahme des Spektrums möglich.

Fig. 1 zeigt die optische Anordnung des Spektrographen. Sp ist der Spalt, O_1 und O_2 sind die Quarzobjektive, P das Cornuprisma und N die Platte. W ist die Wellenlängenskale, O_3 das Objektiv, welches die Skale W

---

* V. Schumann, Über die Photographie der Lichtstrahlen kleinster Wellenlängen. Sitzungsber. Wiener Akad. 1893. C. Leiss, ZS. f. Instrkde. **17**, 321, 1897; **18**, 325, 1898.

auf die Platte N projiziert. Zur Beleuchtung der Skale beim Photographieren dient die röhrenartige Glühlampe G (Soffitenlampe), die entweder mit dem die Wellenlängenskale tragenden Gehäuse verbunden ist, oder vor der Skale auf einem hoch- und tiefstellbaren Stativ aufgestellt wird. Statt dieser Soffitenlampe können auch zwei beliebige andere Steh- oder Hängeglühlampen zur Beleuchtung der Wellenlängenskale verwendet werden. Für die Regelung der Belichtung befindet sich hinter dem Objektiv O_3 eine drehbare „Belichtungsklappe", die — wenn sie vertikal steht — kein Licht auf die Photoplatte gelangen läßt.

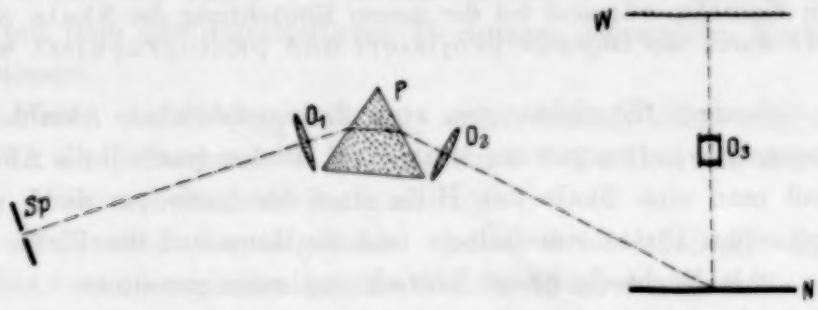


Fig. 1. Schematische Darstellung der Anordnung des Spektrographen zur Projektion und Photographie der Wellenlängenskale neben das Spektrogramm.

Fig. 2. Spektrum des Cd-Funkens mit danebenstehender Wellenlängenskale.

Fig. 2 zeigt ein mit dem in Fig. 3 abgebildeten Apparat aufgenommenes Spektrum des Cd-Funkens mit der daneben photographierten Wellenlängenskale. Jede derartige Skale wird besonders nach dem endgültigen Probespektrogramm berechnet und hergestellt; es ist diese Skale also keine gewöhnliche photographische Reproduktion, die für mehrere Apparate gleichen Typs bestimmt ist und deshalb nie genau stimmen kann.

Fig. 3 gibt eine perspektivische Ansicht des Spektrographen. Der Mikrometerspalt Sp mit Ablesung auf 0,01 mm besitzt eine verschiebbare keilförmige Blende, die gestattet, Spektren in Breiten oder Höhen von 1 bis 10 mm aufzunehmen. Der Kollimator hat bei J zur Reduzierung des Öffnungsverhältnisses eine Irisblende. Das Cornuprisma ist mit optischem Kontakt zusammengefügt. Für die genaue Fokusierung ist das Objektiv O_2 bei a verschiebbar und die Einstellung an einer Skale ablesbar.

Die Kassettenlaufbahn ist zunächst um eine mit der Plattenebene zusammenfallende Achse drehbar und klemmbar (Schraube *b*); die Drehungen sind am Teilkreis *c* in $^1/_1{}^0$ ablesbar. Die aus Metall gefertigte Kassette *d* besitzt eine gekrümmte Plattenauflage. Durch den Schraubmechanismus *e* kann die Kassette für Reihenaufnahmen verschoben werden. Bei jeder vollen Schraubenumdrehung bewegt sich die Kassette um 1 mm weiter, und jede volle Umdrehung wird durch einen federnden Einschnappzahn markiert. Außerdem ist auf der Schlittenleiste *f* eine Millimeterteilung angebracht, die einen Anhalt für die gemachten Umdrehungen

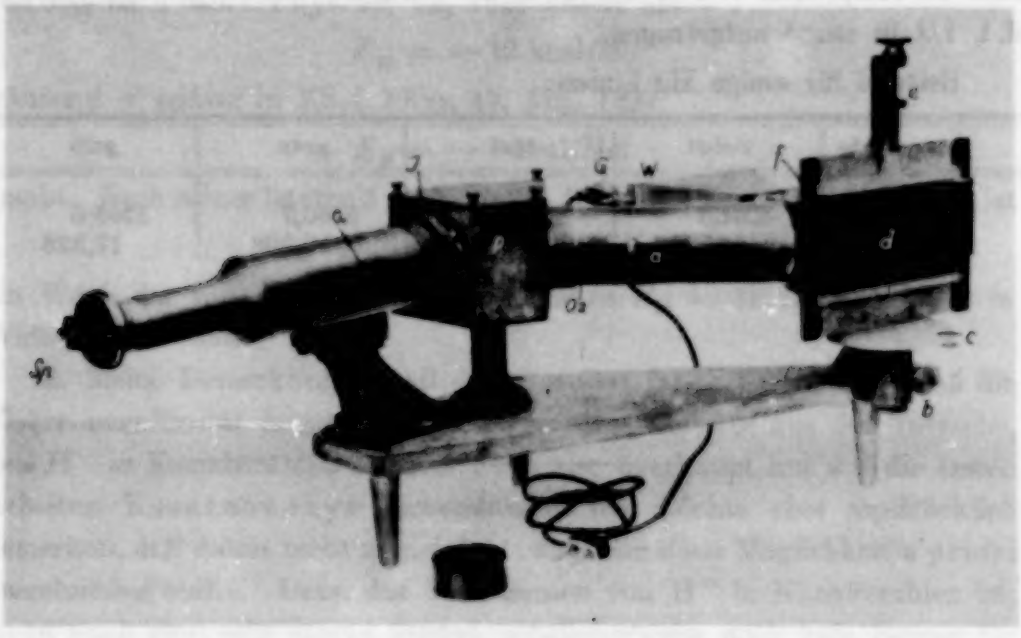


Fig. 3. Perspektivische Ansicht des Spektrographen (mittleres Modell).

und die jeweilige Stellung der Kassette gibt. Auf eine Platte von 5 bis 6 cm Breite können bei einer Breite der Spektren von 1 mm etwa 50 Aufnahmen untereinander gemacht werden und bei 2 mm Breite etwa 25 Aufnahmen usw.

Der Mechanismus für die Wellenlängenskale steht in fester Verbindung mit der Kassettenlaufbahn, dreht sich also — wenn die Kassettenlaufbahn um die vertikale Achse des Kreises *c* gedreht wird — mit, so daß die Linsenachse von O_3 immer normal auf der Ebene der Kassettenlaufbahn steht. Für etwaige Nachberichtigungen ist die Wellenlängenskale innerhalb geringer Grenzen in ihrer Ebene verschiebbar; ebenso ist das Objektiv O_3 fokusierbar.

Die zur Skalenbeleuchtung dienende Röhren- oder Soffitenlampe kann an die Netzleitung direkt angeschlossen werden.

Nach einem Vorschlag von Prof. Dr. K. W. F. Kohlrausch (Graz) kann an Stelle der bisher üblichen Goldsteinschen Wellenlängenskale auch ein Wellenzahlenmaßstab auf der Platte neben dem Spektrogramm abgebildet werden.

Alle theoretischen Spektralformeln arbeiten nicht mit Wellenlängen (λ), sondern mit Frequenzen $\nu = c/\lambda$ (c = Lichtgeschwindigkeit) oder mit der dem ν proportionalen Wellenzahl $\nu' = \nu/c = 1/\lambda$.

Dadurch wird die lästige Umrechnung vom beobachteten auf das zu verwertende $1/\lambda$ erspart. Statt des λ in Ångströmeinheiten oder mμ sind die reziproken Werte, und zwar die Zahl der Wellen pro Zentimeter, d. i. $1/\lambda$ in cm^{-1} aufgetragen.

Beispiel für einige Hg-Linien:

Farbe	violett	blau	grün	gelb
$\nu' = \frac{1}{\lambda}$	4064,8 24,705	4358,3 22,938	5460,7 18,308	5769,6 17,328

Bemerkungen zu meiner Arbeit: „Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms nach der Wellenmechanik“*.

Von **Egil A. Hylleraas** in Oslo.

(Eingegangen am 15. Mai 1930.)

Um Mißverständnissen zu entgehen, möchte ich zu der obigen Arbeit ein paar Berichtigungen und Ergänzungen hinzufügen:

1. Zunächst habe ich den von Kasarnowsky gefundenen Wert von E_H nach ZS. f. Phys. **38**, 12, 1926 zitiert als

$$E_H = -12 \text{ kcal/Mol},$$

während er später in ZS. f. Phys. **43**, 512, 1927

$$E_H = -1 \text{ kcal/Mol}$$

angibt. Nach seiner letzten Angabe in ZS. f. anorg. Chem. **170**, 311, 1928, ist

$$E_H = 0 \pm 15 \text{ kcal/Mol},$$

ein Wert, der mit dem von mir berechneten $E_H = 16$ kcal/Mol nicht in Widerspruch steht.

2. Meine Bemerkung: „Daß dies Resultat falsch ist (nämlich daß die Elektronenaffinität negativ sei), folgt ja ohne weiteres aus der Tatsache, daß H^- in Kanalstrahlen auftritt“, hat also überhaupt nur auf die ersten Arbeiten Kasarnowskys Anwendung. Ich möchte aber ausdrücklich bemerken, daß damit nicht gemeint ist, daß man diese Möglichkeit a priori ausschließen sollte. Denn das Vorkommen von H^- in Kanalstrahlen ist, wenn auch eine sehr starke Stütze, möglicherweise doch kein Beweis für einen positiven Wert der Elektronenaffinität. Man könnte ja a priori an die Möglichkeit verschiedener Quantenzustände des Ions im Gitter und im Kanalstrahl denken.

3. Daß ich mich bezüglich der Dichte von Na H zugunsten der röntgenographischen Messungen von Brodkorb** ausgesprochen habe, ist auch nur als eine Vermutung gemeint, da ich die Arbeit von Brodkorb nicht zur Verfügung hatte. Mir schien nämlich eine röntgenographische Methode besonders vertrauenswert, wenn man nur eine einwandfreie Identifizierung der Röntgenreflexionen und richtige Bestimmung der Kristallstruktur voraussetzen dürfte. Es sind aber die von Kasarnowsky und Proskurnin***

---

* ZS. f. Phys. **60**, 624, 1930.

** Brodkorb, Dissertation Jena 1926; nach G. Joos und G. F. Hüttig, ZS. f. Phys. **40**, 331, 1926, zitiert.

*** J. Kasarnowsky und M. Proskurnin, ZS. f. Phys. **43**, 512, 1927.

ausgeführten Dichtemessungen kürzlich von Sieverts und Hagen* sowohl nach der Schwebemethode als auf röntgenometrischem Wege angenähert bestätigt worden.

4. Die Arbeit von Bethe**, in welcher die Elektronenaffinität von H^- nach derselben Methode wie in meiner Arbeit berechnet wurde, habe ich leider nicht zitiert, da ich sie übersehen hatte. Unsere Resultate stimmen aber, wie zu erwarten ist, in der dritten Näherung genau überein mit

$$E_H = 0{,}0506\, Rh = 0{,}685 \text{ Volt} = 15{,}8 \text{ kcal/Mol},$$

die also eine untere Grenze ist. Die Abschätzung der oberen Grenze ist aber in verschiedener Weise ausgeführt. Bethe gibt den Wert 18 kcal/Mol an und schreibt für die Elektronenaffinität

$$E_H = 17 \pm 1 \text{ kcal/Mol},$$

während ich aus den analogen Rechnungen bei He, Li^+, Be^{++} usw. auf die obere Grenze $E_H = 0{,}715$ Volt $= 16{,}5$ kcal/Mol geschlossen habe. Diese Grenzen 15,8 bis 16,5 kcal/Mol sind ganz sicher nicht zu eng, und man wird daher für die verschiedenen Zwecke am besten mit

$$E_H = 16 \text{ kcal/Mol}$$

rechnen, statt mit 17 kcal/Mol, wie aus den Angaben von Bethe naheliegt***, wenn auch der kleine Unterschied vorläufig noch von geringer Bedeutung ist****.

Oslo, Universitetets Fysiske Institutt, Mai 1930.

---

* H. Hagen und A. Sieverts, ZS. f. anorg. Chem. **185**, 239, 1930.

** H. Bethe, ZS. f. Phys. **57**, 815, 1929.

*** Siehe z. B. J. Kasarnowsky, Die Gitterenergien und Kompressibilitäten der Alkalihydride. ZS. f. Phys. **61**, 236, 1930.

**** Zusatz bei der Korrektur. Genauere Rechnungen ergeben in der Tat in der sechsten Näherung $E_H = 0{,}0522\, Rh = 0{,}707$ Volt $= 16{,}3$ kcal/Mol. Der exakte Grenzwert muß dann nach Analogieschlüssen von Helium sehr genau bei 16,5 kcal/Mol liegen.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.)

Röntgenographische Bestimmung der Löslichkeit von Kupfer in Silber.

Von **N. Ageew** und **G. Sachs.**

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1930.)

Präzisionsaufnahmen an verschieden behandelten Kupfer-Silberlegierungen. — Erzielung einer einwandfreien Oberflächenbeschaffenheit. — Gitterkonstanten in abgeschrecktem Zustand. — Gleichgewichtseinstellung bei langsam erkalteten und bei abgeschreckten und angelassenen Legierungen. — Verschiebung der Mischkristallgrenze zu geringeren Kupfergehalten. — Zuverlässigkeit des röntgenographischen Verfahrens.

Die in vielen Legierungsreihen neuerdings aufgefundenen Veredelungserscheinungen machen eine genaue Kenntnis der Mischkristallgrenzen notwendig. Durch die Entwicklung von Präzisionsverfahren ist auch die Möglichkeit gegeben, Röntgenverfahren hierzu heranzuziehen. Und zwar kann die röntgenographische Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen besonders bei kubisch kristallisierenden Legierungen mit anderen Verfahren in Wettbewerb treten. Voraussetzung ist, daß die Gitterkonstante durch die Mischkristallbildung insgesamt um mehr als etwa 0,1% verändert wird, was in der Regel der Fall ist.

Die Durchführung einer solchen Aufgabe wird im wesentlichen stets nach den gleichen Richtlinien zu geschehen haben. Für das System Kupfer—Silber wurde nun im Zusammenhang mit Veredelungsversuchen die Löslichkeitsgrenze, zunächst von Kupfer in Silber, auf röntgenographischem Wege bestimmt. Das Ergebnis zeigt, daß in manchen Fällen die Röntgenuntersuchung anderen Verfahren überlegen ist.

1. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte mittels des kürzlich beschriebenen Präzisionsverfahrens*. Hierzu wurden die Legierungen in Form von 5 mm dicken Drähten verwendet**. Das Verfahren verlangt besonders eine einwandfreie saubere Oberfläche, deren Zustand in jeder Beziehung dem Inneren des Präparates entspricht.

---

* G. Sachs und J. Weerts, ZS. f. Phys. **60**, 481—490, 1930.

** Herrn Dr. L. Nowack von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Pforzheim sind wir für die Herstellung des Versuchsmaterials zu Danke verpflichtet.

Bei der Wärmebehandlung silberreicher Legierungen stellten sich jedoch verschiedene Schwierigkeiten ein. Die ersten Röntgenaufnahmen ergaben nur geringe und unregelmäßige Gitteränderungen bei steigendem Kupfergehalt, obwohl nach dem großen Unterschied in den Gitterkonstanten von Silber und Kupfer ein starker Effekt zu erwarten war. Als Ursache hierfür wurde das Herausbrennen von Kupfer vermutet. Ferner blähten sich die Legierungen nach mehrmaligem Abschrecken stark auf, wobei ein Kranz von Blasen unter der Oberfläche entstanden war. Hieran war jedenfalls eine Gasaufnahme bei hohen Temperaturen schuld. Wir wurden hierauf zuerst durch eine Dichteabnahme aufmerksam. Beide Schwierigkeiten wurden durch Ausführung der Glühungen im Vakuum und Hochvakuum überwunden. Bei hohen Temperaturen wurden die Proben in Kohlepulver eingepackt, in einem an der Hochvakuumanlage angeschlossenen Quarzrohr geglüht und nach schnellem Öffnen eines Gummistopfens in Wasser abgeschreckt. Bei niedrigeren Temperaturen wurden sie in ein evakuiertes Glasrohr eingeschmolzen. Bei Temperaturen bis 300° wurden die Glühungen im Ölbade bzw. Salzbade vorgenommen, da dann keine Störungen mehr feststellbar waren.

Ähnliche Schwierigkeiten haben offenbar die Untersuchung von Weinbaum* beeinträchtigt, der infolgedessen bei geringen Kupfergehalten zu geringe Veränderungen der Gitterkonstanten findet.

Die Gitterkonstanten konnten in den vorliegenden Versuchen nicht mit der gleich hohen Genauigkeit wie früher bestimmt werden. Die Proben fielen verschiedentlich sehr grobkörnig aus, und die dadurch hervorgerufene Streifung der Interferenzen erschwert eine genaue Ausmessung ihres Abstandes. Ferner war das Gitter infolge der hier notwendigen Behandlung nicht immer ganz einwandfrei; die Interferenzen zeigten daher eine gewisse Verwischung des $K\alpha$-Dubletts, welche ebenfalls die Genauigkeit der Ausmessung beeinträchtigte. Die mitgeteilten Gitterkonstanten sind infolgedessen vielleicht auf etwa $\pm 0{,}001$ Å $= \pm 0{,}025\%$ genau.

Die Zusammensetzung der untersuchten Proben, ihre Wärmebehandlung und das Ergebnis der Röntgenuntersuchung geht aus Fig. 1 hervor.

2. Benötigt wird zunächst der Verlauf der Gitterkonstanten mit der Konzentration. Hierzu werden eine Anzahl von Legierungen von einer möglichst hohen Temperatur abgeschreckt.

Nach unseren Versuchen müssen dabei die Legierungen längere Zeit auf der hohen Temperatur verbleiben, um den erwünschten Gleichgewichts-

* O. Weinbaum, ZS. f. Metallkde. **21**, 397—405, 1929.

zustand anzunehmen. Einstündiges Glühen bei 770° führte z. B. mehrfach, besonders bei Legierungen mit 8 bis 10 At.-% Cu, zu wesentlich größeren

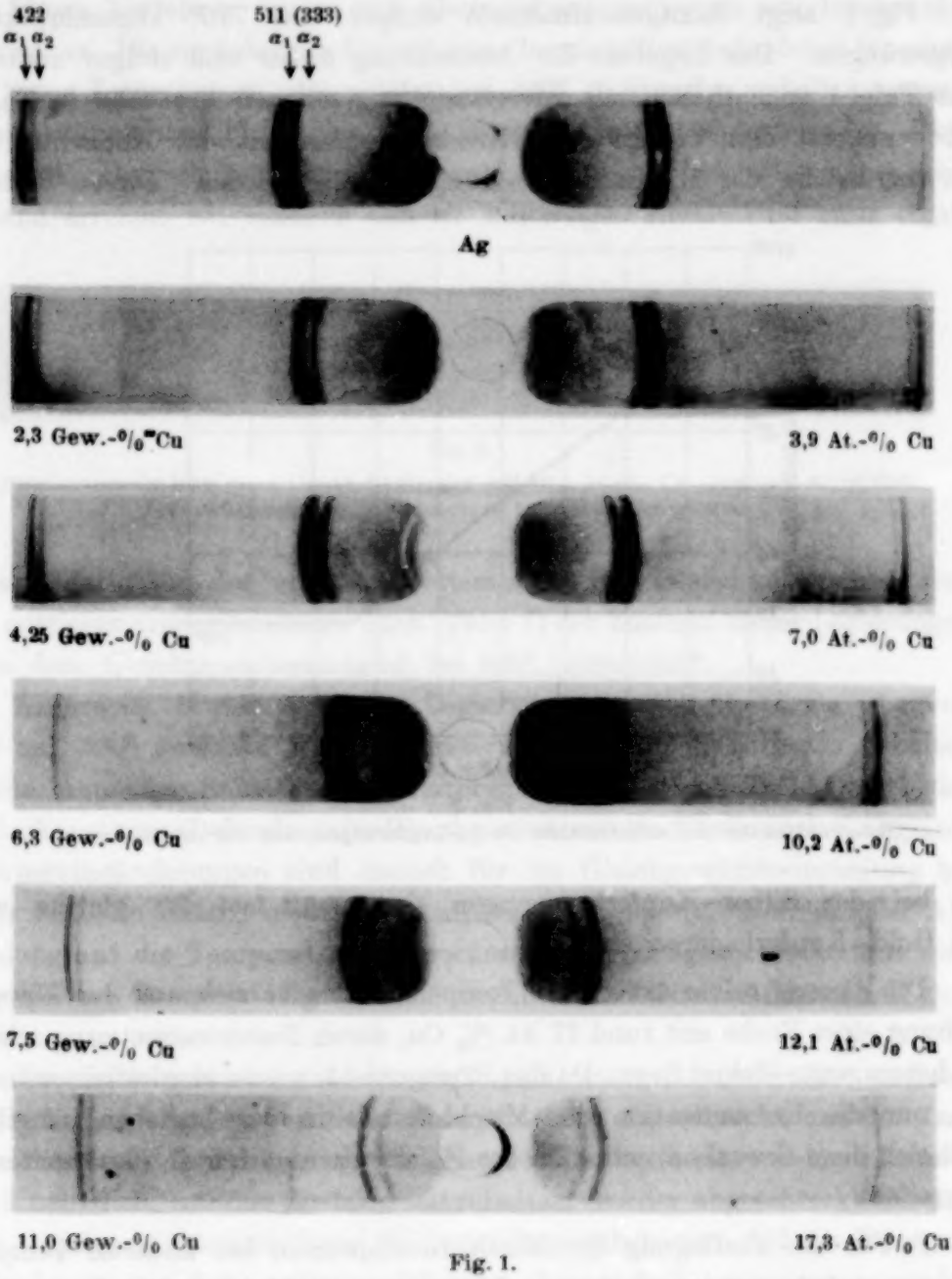


Fig. 1.

Präzisionsaufnahmen von Cu-Ag-Legierungen, von 770° abgeschreckt.

Gitterkonstanten als längeres Glühen. Die fehlerhafte Behandlung geht aus dem unregelmäßigen Verlauf der Gitterkonstanten hervor. In anderen Fällen ergaben sich allerdings schon nach kurzem Glühen Gitterkonstanten, die mit denen nach längerem Glühen übereinstimmten. Jedenfalls hängt

die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung stark von der Vorbehandlung des Materials und auch der Konzentration der Legierung ab.

Fig. 1 zeigt Röntgenaufnahmen einiger von 770° abgeschreckten Legierungen. Das Ergebnis der Ausmessung dieser und einiger anderen aus Tafel 1 ersichtlichen, als zuverlässig angesehenen Versuche in Fig. 2 gibt zunächst den Verlauf der Gitterkonstanten mit der Konzentration bis zur Grenze der Mischkristallbildung bei 770° wieder. Dieser Verlauf

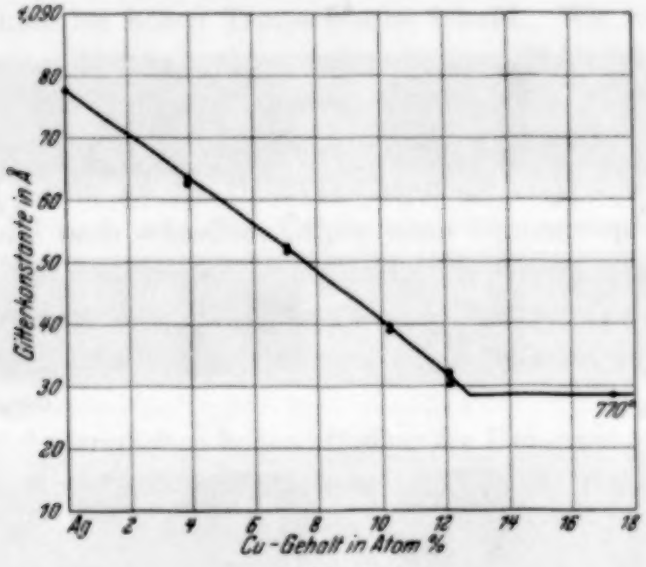


Fig. 2.
Gitterkonstanten von silberreichen Cu-Ag-Legierungen, von 770° abgeschreckt.

ist bei den Silber–Kupferlegierungen sinngemäß fast der gleiche wie bei Gold–Kupferlegierungen*.

Die Grenze selber bei dieser Temperatur ergibt sich aus der Hinzuziehung einer Probe mit rund 17 At.-% Cu, deren Zusammensetzung schon im heterogenen Gebiet liegt. Da das Röntgenbild, wie es hier aufgenommen ist, nur die Konzentration des Mischkristalls in der Legierung angibt, läßt sich diese Grenzkonzentration der Fig. 2, wie angedeutet, ohne weiteres abgreifen.

3. Für die Festlegung der Mischkristallgrenzen bei anderen Temperaturen genügt nun eine einzige, im heterogenen Gebiet liegende Legierung. Man könnte dann daran denken, die Legierung auf eine bestimmte Temperatur zu bringen, auf dieser bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes zu halten und dann abzuschrecken. Die Gitterkonstante ergibt dann wie

* A. E. van Arkel und J. Basart, ZS. f. Kristallogr. **68**, 475—476, 1928.

oben die jeweilige Grenzkonzentration des in der Legierung vorliegenden Mischkristalls.

Dieses Verfahren erwies sich überraschenderweise als nur beschränkt anwendbar. Die zunächst zur Orientierung hergestellten Aufnahmen langsam erkalteter Legierungen, die zuletzt bei 400° 48 Stunden gehalten waren, zeigen entsprechend Fig. 3 einseitig verbreiterte Röntgeninterferenzen. Dies ist ein Zeichen dafür, daß in diesen Legierungen kein Gleichgewichtszustand erreicht ist, sondern daß sie inhomogen sind. Und zwar ergab

Fig. 3.
Präzisionsaufnahme einer Cu-Ag-Legierung mit 10,2 At.-% Cu, langsam abgekühlt. (Verwischung der Interferenzen infolge Inhomogenität.)

es sich dann bei der genauen Bestimmung der Löslichkeitsgrenze, daß der mittleren Gitterkonstante nach (Tafel 1) der Zustand dieser Legierungen etwa dem Gleichgewichtszustand bei 500° entspricht*.

Anderseits erwies sich eine Legierung mit 10,2 At.-% Cu, die von 770 auf 300° gebracht und bei dieser Temperatur 29 Stunden gehalten wurde, nach der Schärfe der Interferenzen und gemäß Tafel 1 nach der Gitterkonstante als durchaus im Gleichgewichtszustand befindlich. Langsame Temperaturänderungen sind danach für die Gleichgewichtseinstellung bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur ungünstig. Bei schneller Abkühlung auf die Temperatur des erwünschten Gleichgewichts kommt man dagegen bei Temperaturen bis 300° herunter verhältnismäßig schnell zum Ziel.

Der Gleichgewichtszustand wird noch wesentlich schneller erreicht, wenn die Legierungen von hohen Temperaturen abgeschreckt und dann auf die betreffende Temperatur entsprechende Zeit angelassen werden. Danach muß natürlich, um den Zustand festzuhalten, wieder abgeschreckt werden. Die Gleichgewichtseinstellung ist dadurch gewährleistet, daß die Röntgenaufnahmen nur dann mit ausreichender Genauigkeit ausgemessen werden können. Die hierzu erforderliche $K\alpha$-Aufspaltung in den Aufnahmen derart behandelter Legierungen (Fig. 4) stellt sich nämlich meist erst später als das Gleichgewicht ein. Durch die Ausscheidung wird das $K\alpha$-Dublett

* Vgl. G. Tammann und W. Oelsen, ZS. f. anorg. Chem. **186**, 257—288, 1930.

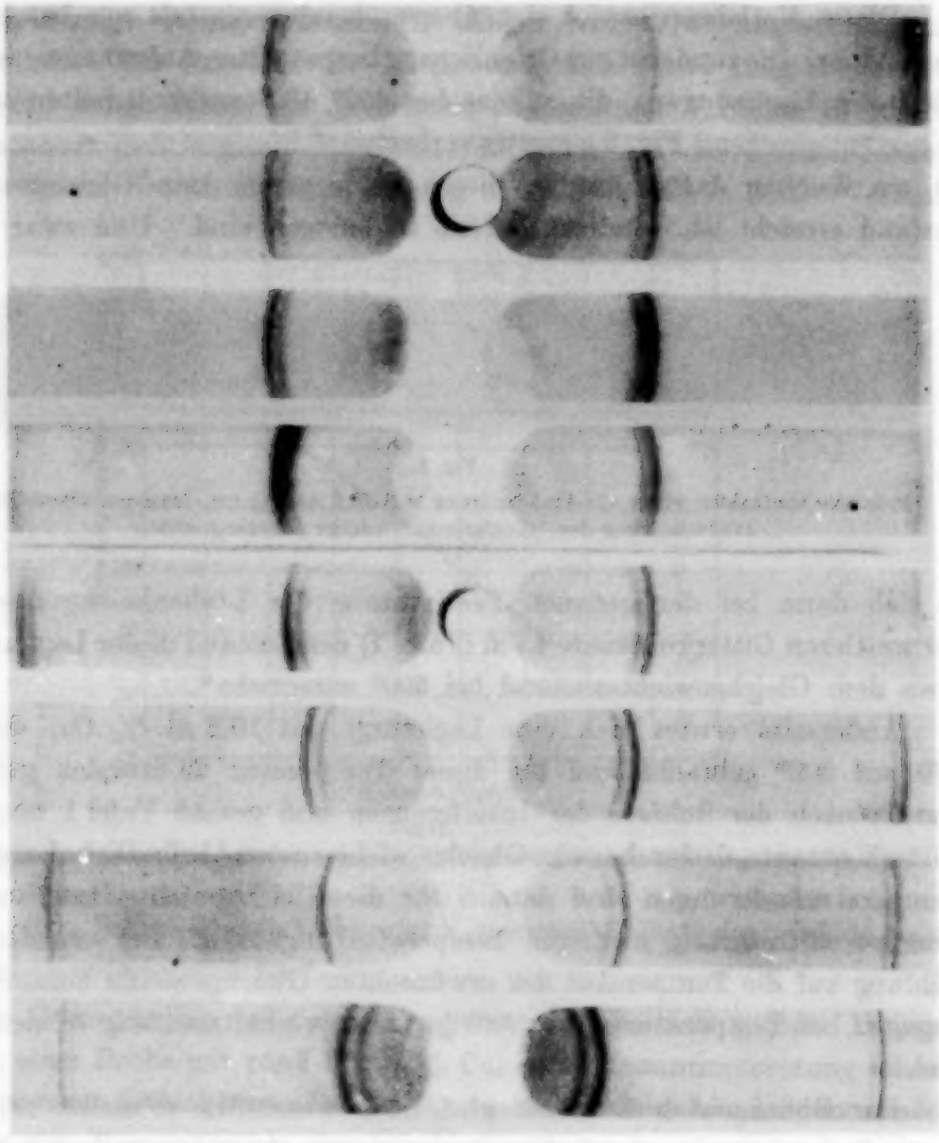


Fig. 4.

Präzisionsaufnahmen von Cu-Ag-Legierungen, nach dem Abschrecken von 780 bis 800° und längerem Anlassen auf verschiedene Temperaturen.

a)	10,2	At.-%	Cu.	800°	abgeschreckt.	200°,	160	Stdn. angelassen.
b)	10,2	"		800°	"	250°,	110	" "
c)	10,2	"		800°	"	300°,	3	" "
d)	10,2	"		800°	"	400°,	5	" "
e)	10,2	"		800°	"	500°,	5	" "
f)	17,3	"		770°	"	600°,	5	" "
g)	12,1	"		780°	"	700°,	5	" "
h)	17,3	"		770°	"	750°,	5	" "

Tabelle 1.

Gitterkonstanten von verschieden behandelten Kupfer–Silberlegierungen.

Zusammensetzung		Behandlung		Gitterkonstante		Bemerkungen
At.-% Cu	Gew.-% Cu	Abgeschreckt von	Geglüht bei	Einzelwerte Å	Mittelwert Å	
0	0	0	—	—	$4{,}077_7$	
3,9	2,3	780° 2 Stdn.	—	$4{,}063_4$	$4{,}063_3$	
		770 6	—	$4{,}063_2$		
7,0	4,25	780 2	—	$4{,}052_5$	$4{,}052_3$	
		770 6	—	$4{,}052_1$		
10,2	6,3	800 42	—	$4{,}039_2$	$4{,}039_4$	
		780 2	—	$4{,}039_9$		
		770 6	—	$4{,}039_0$		
12,1	7,5	780 140	—	$4{,}030_4$	$4{,}031_4$	
		780 2	—	$4{,}032_1$		
		770 6	—	$4{,}031_8$		
17,3	11,0	770 6	—	—	$4{,}028_8$	
7,0	4,25	—	600° 48 Stdn.	—	$4{,}068_1$	Verbreiterte Interferenzen
			500 24 „			
10,2	6,3	—	400 48 „	—	$4{,}067_7$	
12,1	7,5	—	langsam im Ofen erkaltet	—	$4{,}067_3$	
10,2	6,3	—	800° 1 Stdn.	—	$4{,}074_5$	
			300 29 „			
10,2	6,3	780° 1 Stdn.	150° 1000 Stdn.	—	--	Ganz verwaschene Interferenzen
10,2	6,3	800 2	200° 160 „	—	$4{,}075_7$	
10,2	6,3	800 42	250° 10 „	$4{,}075_4$	$4{,}075_1$	
10,2	6,3	800 42	250° 110 „	$4{,}075_0$		
12,1	7,5	780 2	250° 5 „	$4{,}075_0$		
10,2	6,3	800 1	300° 3 „	—	$4{,}074_1$	
10,2	6,3	800 1	400° 5 „	—	$4{,}073_$	
10,2	6,3	800 1	500° 5 „	—	$4{,}067_5$	
10,2	6,3	800 1	600° 5 „	$4{,}058_7$	$4{,}058_4$	
17,3	11,0	770 1	600° 5 „	$4{,}058_1$		
12,1	7,5	780 1	700° 5 „	—	$4{,}045_4$	
17,3	11,0	770 1	750° 5 „	—	$4{,}032_5$	

zunächst ganz verwaschen und erst nach längerem weiteren Anlassen wird es wieder scharf, ähnlich wie es auch schon bei Aluminiumlegierungen beobachtet worden ist*. Bei den silberreichen Kupfer–Silberlegierungen kann die Gleichgewichtseinstellung sogar als völlig gesichert angesehen werden durch die eigentümliche Tatsache, daß mit der Ausscheidung sofort neue Röntgeninterferenzen auftreten, welche ihre Lage, soweit es beurteilt werden kann, nicht mehr ändern. Neben der übersättigten Phase

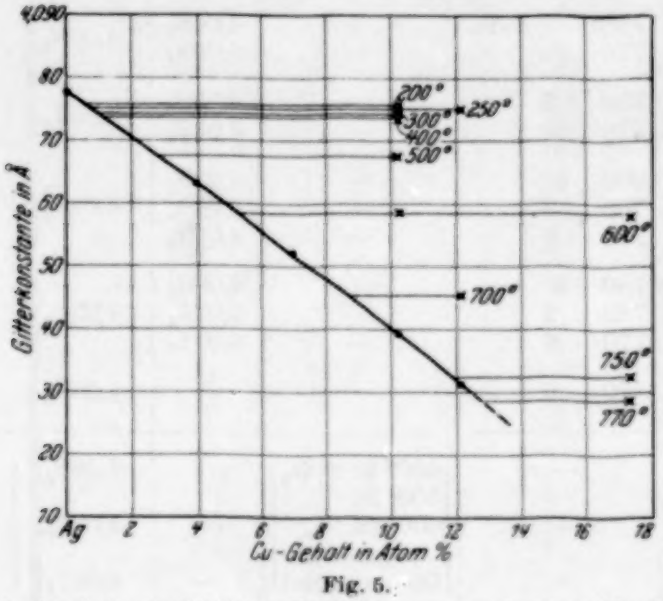


Fig. 5.
Gitterkonstanten bei verschiedenen Temperaturen angelassener Cu-Ag-Legierungen.

ist also dann nur noch die Gleichgewichtskonzentration existenzfähig. Auf diese Erscheinung wird noch im Zusammenhang mit den Veredelungserscheinungen näher eingegangen werden.

Die Ausmessung einer Anzahl von Legierungen, die von hohen Temperaturen abgeschreckt und auf niedrige Temperaturen ausreichend lange angelassen wurden, ergibt also gemäß Tabelle 1 die Gitterkonstanten der betreffenden Grenzkonzentrationen. Die Feststellung der dazugehörigen Zusammensetzung erfolgt dann nach Fig. 5 mit Hilfe der aus Fig. 2 entnommenen Kurve der Gitterkonstanten übersättigter Mischkristalle. In Tabelle 2 sind diese Werte noch einmal zusammengestellt.

Hierbei konnte die Gleichgewichtskonzentration bis 200° herab auf etwa 0,2 At.-% Cu genau festgelegt werden. Bei 150° waren die Interferenzen in den Röntgenaufnahmen nach 40tägigem Anlassen noch so verwaschen, daß sie nicht ausgemessen werden konnten.

* Frhr. v. Göler und G. Sachs, Metallwirtschaft **8**, 671—680, 1929.

4. Fig. 6 bringt als Ergebnis dieser Ausmessungen die Grenzkurve der Löslichkeit von Kupfer in Silber. Das röntgenographische Verfahren ergibt danach gegenüber den bisher vorliegenden Bestimmungen* eine wesentliche Verschiebung der Grenzen fast über den ganzen Temperaturbereich nach niedrigeren Konzentrationen hin.

Tabelle 2.

Löslichkeit von Kupfer in Silber bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur °C	Gitterkonstante Å	Kupfergehalt At.-%	Bemerkungen
(0)	—	(0,2)	Extrapoliert
(100)	—	(0,3)	
200	$4{,}075_7$	0,5	
250	$4{,}075_1$	0,7	
300	$4{,}074_1$	1,0	
400	$4{,}073_7$	1,2	
500	$4{,}067_5$	2,8	
600	$4{,}058_4$	5,2	
700	$4{,}045_4$	8,6	
750	$4{,}032_5$	11,8	
770	$4{,}028_8$	12,7	
(779)	—	(14,0)	Extrapoliert

Die Löslichkeit verringert sich bei 300° von etwa 3 At.-% (2 Gew.-%) auf 1,0 At.-% (0,7 Gew.-%), bei 600° von 8 At.-% (5 Gew.-%) auf 4,8 At.-% (2,8 Gew.-%). Erst bei der eutektischen Temperatur ist dann mit etwa 14,0 At.-% (9 Gew.-%) Übereinstimmung vorhanden. Die Extrapolation nach niedrigen Temperaturen ergibt eine Löslichkeit von 0,3 At.-% Cu (0,2 Gew.-%) bei 100° und 0,2 At.-% Cu (0,1 Gew.-%) bei 0°.

Hierbei ist von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß im vorliegenden Falle die Logarithmen der festgestellten Grenzkonzentrationen mit den Temperaturen praktisch in einer linearen Beziehung stehen. Dagegen weicht der Zusammenhang mit dem reziproken Wert der Temperatur erheblich von einem geradlinigen ab, was nach Tammann und Oelsen** auf eine Beeinflussung durch die veränderliche Konzentration des sich ausscheidenden Kupfermischkristalls zurückzuführen ist.

5. Es bedarf noch einer Erörterung, wieweit das Ergebnis der Röntgenuntersuchung wirklich als zuverlässiger ausgesprochen werden kann, als das durch andere Verfahren gewonnene Ergebnis.

---

* Vgl. M. Hansen, ZS. f. Metallkde. **21**, 181—184, 1929; ZS. f. anorg. Chem. **186**, 41—48, 1930.

** G. Tammann und W. Oelsen, a. a. O.

Daß das Röntgenverfahren in streng vergleichbaren Fällen durchaus zum gleichen Ergebnis führt wie andere Verfahren, zeigen zunächst die oben erwähnten Versuche an den langsam erkalteten Legierungen (Tafel 1 und Fig. 3). Nach Fig. 5 entspricht der Zustand dieser Legierungen dem Gleichgewicht bei etwa 500°, gemäß einem Kupfergehalt von 2,5 bis 3 At.-%. Auf den gleichen Kupfergehalt führen auch Messungen des elektrischen

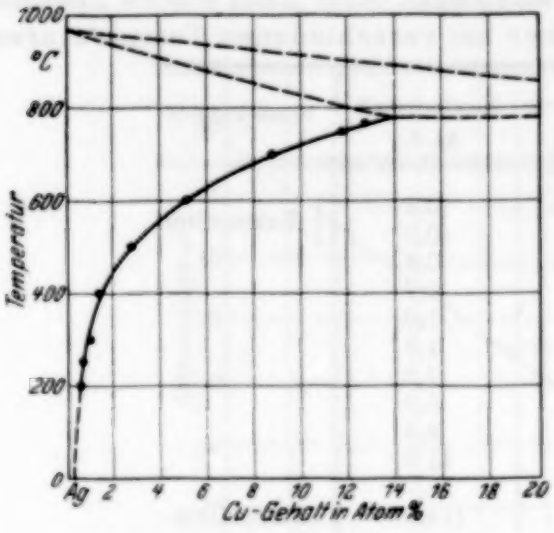


Fig. 6.
Löslichkeit von Kupfer in Silber.

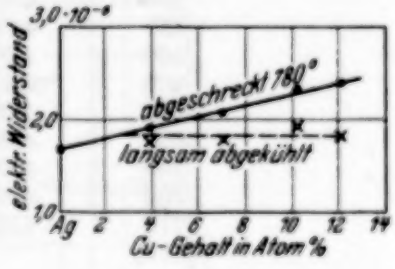


Fig. 7.
Elektrischer Widerstand von silberreichen Cu-Ag-Legierungen.

Widerstandes langsam erkalteter Legierungen. Ihr Widerstandswert ist nach Fig. 7 ungefähr der einer Legierung mit 2,5 At.-% Cu im homogenen Zustand.

In den Fällen einer fehlenden Übereinstimmung verdient nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit unseres Erachtens der Röntgenbefund den Vorzug. Das Röntgenbild allein erfaßt wirklich den jeweils vorhandenen Zustand und gibt außerdem einen gewissen Anhalt dafür, ob wirklich das Gleichgewicht erreicht ist oder nicht. Ferner gestattet es, bei niedrigen Temperaturen mit einer erheblichen Übersättigung zu arbeiten, während nach allen anderen Verfahren möglichst dicht an die Grenzkonzentration herangegangen werden muß. Und da die Ausscheidungsgeschwindigkeit mit dem Grade der Übersättigung stark ansteigt, ist die Einstellung des Gleichgewichtszustandes bei großer Übersättigung bis zu wesentlich tieferen Temperaturen erreichbar als bei kleinen. Diese Betrachtung erklärt die Überlegenheit des Röntgenverfahrens im vorliegenden Falle.

Die Anwendungsmöglichkeit auf andere Fälle muß noch im einzelnen geklärt werden. Die Untersuchung der Kupferseite im System Kupfer

—Silber ergab z. B. zunächst die Schwierigkeit, daß kupferreiche Legierungen mit der zur Verfügung stehenden Röntgenstrahlung nicht die zur Erzielung hoher Genauigkeit notwendigen Interferenzen mit Glanzwinkeln zwischen 80 und 90° liefern. Eine ähnlich hohe Genauigkeit wie bei den silberreichen Legierungen wurde jedoch in einfacher Weise dadurch erreicht, daß in Stäbchen der Legierungen von 5 mm Durchmesser ein Silberbolzen von rund 3,5 mm Durchmesser quer eingesetzt und das Stäbchen wieder genau zylindrisch abgedreht wurde. Mit Hilfe der äußersten Silberlinie läßt sich dann an Hand der gut bekannten Gitterkonstante des Silbers die Gitterkonstante der Legierung berechnen. Damit ist es möglich, das verwendete Präzisionsverfahren auf Legierungen nichtregulären Gitterbaues auszudehnen. Das Ergebnis der Untersuchung über die Löslichkeit von Silber in Kupfer wird im Zusammenhang mit Veredelungsversuchen später gebracht werden.

Herrn Dr. J. Weerts danken wir für die Unterstützung bei der Herstellung und Auswertung der Röntgenaufnahmen. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften verdanken wir die Mittel zur Durchführung dieser Untersuchung.

Eigenwertproblem für einen Elektronendipol im Atomfeld.

Von **K. Basu** in Dacca (Indien).

(Eingegangen am 4. Mai 1930.)

1. Bekanntlich läßt sich die Schrödingersche Wellengleichung für ein einzelnes Elektron unter dem Einfluß einer punktförmigen Ladung vollständig durch Trennung der Variablen in Polarkoordinaten lösen. Man kann nun dazu übergehen, die Eigenwerte im Falle komplizierterer Atomsysteme oder im Falle eines Molekülmodelles unter der Annahme abzuschätzen, daß die potentielle Energie durch eine Reihe von Kugelfunktionen ausgedrückt ist, und man kann dann untersuchen, wie sich die Eigenwerte bei sukzessiver Einführung von Gliedern höherer Ordnungen ändern. Die bisher benutzte Methode gibt vor, eine Art von Störungsrechnung zu sein, in der die Werte der aufeinanderfolgenden Glieder als genügend klein angenommen werden, um das gewählte Verfahren zu rechtfertigen. Ich habe einen anderen Weg eingeschlagen.

2. Setzen wir die beiden ersten Glieder für die potentielle Energie zu

$$V = -\frac{Z e^2}{r} - \frac{L e \cos\vartheta}{r^2}$$

an, d. h. nehmen wir an, daß das elektrische Feld der Überlagerung eines Dipols von der Stärke L über eine zentrale anziehende Kraft gleichkommt, die dem reziproken Quadratgesetz wie beim gewöhnlichen Keplerproblem entspricht, so sieht man leicht, daß die Schrödingergleichung auch hier eine Trennung der Variablen in Polarkoordinaten gestattet. Denn schreiben wir die Wellengleichung in der Form

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(E + \frac{Z e^2}{r} + \frac{L e \cos\vartheta}{r^2}\right)\psi = 0$$

und machen den Ansatz

$$\Psi = R(r)\,\Theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi),$$

so sehen wir, daß die Gleichung in die folgenden Gleichungen aufspaltet:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0, \tag{1}$$

$$(1-x^2)\frac{d^2\Theta}{dx^2} - 2x\frac{d\Theta}{dx} + \left(\alpha + \mu x - \frac{m^2}{1-x^2}\right)\Theta = 0, \quad (x = \cos\vartheta) \tag{2}$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left(A + \frac{2B}{r} - \frac{\alpha}{r^2}\right)R = 0, \tag{3}$$

mit

$$A = \frac{8\pi^2 m_0 E}{h^2}, \quad B = \frac{4\pi^2 m_0 Z e^2}{h^2}, \quad \mu = \frac{8\pi^2 m_0 e L}{h^2};$$

m ist die magnetische Quantenzahl und α eine Trennungskonstante, die aus der Bedingung bestimmbar ist, daß $\Theta(x)$ im Gebiet $1 > x > -1$ stetig, endlich und eindeutig ist. Man sieht, daß die Gleichungen für R und Φ von derselben Form sind, wie beim Keplerproblem; sie können daher nach der üblichen wohlbekannten Methode gelöst werden*. Die Lösung des Problems hängt an der Bestimmung von α.

3. Die Differentialgleichung (2) läßt sich durch die Substitution $\Theta = (1-x^2)^{m/2} \cdot v$ in

$$(1-x^2)v'' - 2(m+1)xv' + \left(\alpha + \mu x - m(m+1)\right)v = 0$$

überführen. Setzen wir weiter $2\zeta = 1 + x$, so erhalten wir

$$\zeta(1-\zeta)v'' + (m+1)(1-2\zeta)v' + \left(\alpha - m(m+1) + \mu(2\zeta-1)\right)v = 0,$$
$$(1 > \zeta > 0).$$

Nehmen wir nun an, daß $v = \sum_0^\infty a_r \zeta^r$ ist, so erhalten wir die folgende Rekursionsformel für die Koeffizienten:

$$2\mu a_{r-1} + \left(\alpha - \mu - (m+r)(m+r+1)\right)a_r + (r+1)(r+m+1)a_{r+1} = 0.$$

Umgeformt lautet das

$$\frac{a_r}{a_{r-1}} = -\frac{\dfrac{2\mu}{\alpha - \mu - (r+m)(r+m+1)}}{1 + \dfrac{(r+1)(r+m+1)}{\alpha - \mu - (r+m)(r+m+1)} \cdot \dfrac{a_{r+1}}{a_r}}.$$

Man sieht, daß für $\lim_{r\to\infty} \frac{a_{r+1}}{a_r} \to 0$ die angesetzte Potenzreihe im ganzen Gebiet $(0 < x < \infty)$ konvergiert und eine Lösung darstellt, die notwendigerweise alle Bedingungen unseres Problems erfüllt.

* A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. Wellenmechanischer Ergänzungsband, 1929.

Die obige Bedingung läßt sich entweder in der Form

$$0 = 1 + \cfrac{-2\mu(m+1)}{[\alpha-\mu-m(m+1)][\alpha-\mu-(m+1)(m+2)]} + \cfrac{-2\cdot 2\mu(m+2)}{[\alpha-\mu-(m+1)(m+2)][\alpha-\mu-(m+2)(m+3)]} + \cdots \infty$$
$$1$$

oder in der Form einer unendlichen Determinante schreiben:

$$0 = \begin{vmatrix} 1 & \frac{-1(m+1)}{m(m+1)+\mu-\alpha} & 0 & 0 & \cdots \\ \frac{-2\mu}{(m+1)(m+2)+\mu-\alpha} & 1 & \frac{-2(m+2)}{(m+1)(m+2)+\mu-\alpha} & 0 & \cdots \\ 0 & \frac{-2\mu}{(m+2)(m+3)+\mu-\alpha} & 1 & \frac{-3(m+3)}{(m+2(m+3)+\mu-\alpha} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}.$$

Diese Determinante konvergiert, solange keiner der Nenner der Nichtdiagonalglieder verschwindet, und die Konvergenz läßt sich leicht mit Hilfe der gewöhnlichen Kochschen Bedingung durch Berechnung der Zirkularprodukte prüfen*. Die Wurzeln dieser Gleichung in α sind die Eigenwerte von Gleichung (2).

Obgleich diese Methode theoretisch vollständig ist, eignet sie sich doch nicht besonders zur wirklichen Berechnung von Wurzeln. Wir sind daher ähnlich vorgegangen wie Hough** bei seiner Behandlung der Laplaceschen Theorie der durch Rotation hervorgerufenen Gezeitenwellen.

---

* von Koch, Acta Math. **15**, 53, 1891; **16**, 217, 1892 bis 1893.
** S. S. Hough, Phil. Trans. **185**, 1897.

4. Man kann Gleichung (2) durch die Annahme zu lösen versuchen, daß Θ in eine Reihe zugeordneter zonaler Kugelfunktionen in der Form

$$\Theta = \sum_{n=0}^{\infty} a_{m+n} \cdot P_{m+n}^{m}(x)$$

entwickelbar ist. Setzen wir die Reihe in die Differentialgleichung ein und beachten, daß

$$x\, P_r^m(x) = \frac{r-m+1}{2r+1} \cdot P_{r+1}^m(x) + \frac{r+m}{2r+1} \cdot P_{r-1}^m(x), \qquad (r \geqq m)$$

ist, so erhalten wir folgende Rekursionsformel für die Koeffizienten

$$a_{m+r} \cdot L_r^m = a_{m+r-1} \cdot \frac{\mu r}{2m+2r-1} + a_{m+r+1} \cdot \frac{\mu(2m+r+1)}{2m+2r+3} \qquad (4)$$

mit

$$L_r^m \equiv \alpha - (r+m)(r+m+1), \quad (r = m, m+1, \ldots a).$$

Es kann zunächst so scheinen, als ob für jeden Wert von α diese Gleichungen (4) zur sukzessiven Bestimmung von $a_{m+1}, a_{m+2}, a_{m+3}, \ldots$ in Abhängigkeit von a_m dienen können; dies ist aber nur für bestimmte Werte von α möglich. In der Tat ist

$$a_{m+1} \cdot \frac{\mu(2m+1)}{2m+3} = a_m L_0^m;$$

$$a_{m+2} \cdot \frac{\mu^2(2m+2)(2m+1)}{(2m+5)(2m+3)} = a_m \begin{vmatrix} L_0^m & , & -\mu \cdot \dfrac{2m+1}{2m+3} \\ -\mu \dfrac{1}{2m+1}, & & L_1^m \end{vmatrix},$$

und allgemein

$$a_{m+n+1} \cdot \frac{\mu^{n+1}(2m+n+1)(2m+n) \ldots\ldots (2m+1)}{(2m+2n+3)(2m+2n+1) \ldots\ldots (2m+3)} = a_m \Delta_n^m$$

$$\equiv a_m \begin{vmatrix} L_0^m & , -\mu\dfrac{2m+1}{2m+3}, & 0 & , & 0 & , \ldots\ldots\ldots & 0 \\ -\mu\dfrac{1}{2m+1}, & L_1^m & , -\mu\dfrac{2m+2}{2m+5}, & 0 & , \ldots\ldots\ldots & & 0 \\ 0 & , -\mu\dfrac{1}{2m+2}, & L_2^m & , -\mu\dfrac{2m+3}{2m+7}, & \ldots\ldots\ldots & & 0 \\ \ldots\ldots\ldots & & & & & & \\ \ldots\ldots\ldots & & & & , L_{n-1}^m, & -\mu\dfrac{2m+n}{2m+2n+1} & \\ \ldots\ldots\ldots & & & & ., 0, & -\mu\dfrac{1}{2m+n}, & L_n^m \end{vmatrix}.$$

Man sieht leicht, daß die r-te Wurzel der Determinantengleichung $\Delta_\infty^m = 0$ (dies ist die Bedingung für die Existenz einer solchen Reihenlösung von Θ, nachdem die Koeffizienten a_m, a_{m-1}, ... eliminiert sind) in der Nähe von $L_r^m = 0$ oder $\alpha = (r+m)(r+m+1)$ liegt. Wir können L_r^m als Summe zweier verschiedener Reihen von Kettenbrüchen ausdrücken, und zwar

$$\cfrac{a_{m+r-1}/a_{m+r}}{\cfrac{1}{\mu}\cdot\cfrac{2m+2r-1}{r}} = L_r^m - \cfrac{\mu^2\,\dfrac{(r+1)(2m+r+1)}{(2m+2r+1)(2m+2r+3)}}{L_{r+1}^m} - \cfrac{\mu^2\,\dfrac{(r+2)(2m+r+2)}{(2m+2r+3)(2m+2r+5)}}{L_{r+2}^m} - \cdots \infty \tag{5}$$

oder

$$\cfrac{a_{m+r+1}/a_{m+r}}{\cfrac{1}{\mu}\cdot\cfrac{2m+2r+3}{2m+r+1}} = L_r^m - \cfrac{\mu^2\,\dfrac{r(2m+r)}{(2m+2r-1)(2m+2r+1)}}{L_{r-1}^m} - \cdots \cfrac{\mu^2\,\dfrac{1(2m+1)}{(2m+1)(2m+3)}}{L_0^m}. \tag{6}$$

Durch Addition von (5) und (6) erhalten wir unter Berücksichtigung der oben gegebenen Rekursionsformel für die Koeffizienten

$$\boxed{L_r^m - K_{r+1}^m - K_{r-1}^m = 0} \tag{7}$$

wo K_{r+1}^m und K_{r-1}^m die Kettenbrüche auf den rechten Seiten von (5) und (6) ohne das Glied L_r^m in beiden Fällen darstellen.

5. Wir wollen die Methode zur Berechnung der Wurzeln an einem oder zwei Beispielen illustrieren. Nehmen wir an, daß die Stärke des Dipols von zwei Elementarladungen e im Abstand $a = 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ (Radius des Bohrschen Wasserstoffatoms) herrührt, und setzen wir für m_0, e und h die üblichen Werte $8{,}999 \cdot 10^{-28}$ bzw. $4{,}774 \cdot 10^{-20}$ und $6{,}554 \cdot 10^{-27}$ an, so erhalten wir

$$\mu = 8\pi^2 m_0 e^2 a/h^2 = 1{,}99808.$$

Zur Erleichterung der Rechnung wollen wir $\mu = 2$ setzen. Wir wollen nun den Eigenwert nahe $L_1^0 = 0$ oder $\alpha = 2$ berechnen. Für diesen α-Wert ist

$$L_0^0 = 2, L_1^0 = 0, L_2^0 = -4, L_3^0 = -10, L_4^0 = -18, L_5^0 = -28, L_6^0 = -40, \ldots$$

Nun ist

$$L_1^0 - K_2^0 - K_0^0 = 0 \tag{7a}$$

mit

$$K_0^0 = \frac{\mu^2 \cdot 1 \cdot 1}{1 \cdot 3 \cdot 2} = \frac{2}{3} = 0{,}6666666$$

und

$$K_2^0 = \frac{\mu^2 \frac{2 \cdot 2}{3 \cdot 5}}{-4} - \frac{\mu^2 \frac{3 \cdot 3}{5 \cdot 7}}{-10} - \frac{\mu^2 \frac{4 \cdot 4}{7 \cdot 9}}{-18} - \text{usw.}$$

Die aufeinanderfolgenden Näherungswerte von K_2^0 sind $-0{,}2666666$, $-0{,}2737047$, $-0{,}2737457$, ... Wir wollen den ersten nehmen. Dann ist

$$L_1^0 - K_2^0 - K_0^0 = 0 + 0{,}2666666 - 0{,}6666666 = -0{,}4,$$

so daß für $L_1^0 = +0{,}4$ Gleichung (7a) erfüllt ist, d. h. wenn wir $\alpha = 2{,}4$ setzen. Für diesen α-Wert gilt

$$L_0^0 = 2{,}4,\ L_1^0 = 0{,}4,\ L_2^0 = -3{,}6,\ L_3^0 = -9{,}6,\ L_4^0 = -17{,}6 \text{ usw.}$$

$$K_0^0 = \frac{\mu^2 \frac{1 \cdot 1}{1 \cdot 3}}{2{,}4} = 0{,}5555555,\quad K_2^0 = \frac{\mu^2 \frac{2 \cdot 2}{3 \cdot 5}}{-3{,}6} = -0{,}2962962$$

(1. Näherung).

Dann ist

$$L_1^0 - K_2^0 - K_0^0 = 0{,}4 + 0{,}2962962 - 0{,}5555555 = +0{,}1407407.$$

Somit ist

$$\text{für } \alpha = 2: \quad L_1^0 - K_2^0 - K_0^0 = -0{,}4,$$
$$\text{für } \alpha = 2{,}4: \quad L_1^0 - K_2^0 - K_0^0 = +0{,}1407407,$$

und die Wurzel liegt offenbar zwischen 2 und 2,4. Durch Interpolation finden wir, daß Gleichung (7a) durch $\alpha = 2{,}2958904$ erfüllt wird. Gehen wir im Werte für K_2^0 zu den folgenden Näherungen über, so nähern wir uns immer mehr dem Wert für α in der Nachbarschaft von 2. Aus den Werten für die drei ersten Näherungen von K_2^0 zeigt sich deutlich, daß wir bei der Benutzung der zweiten Näherung die Wurzel schon fast genau bekommen und daß alle Wurzeln reell sein werden.

Als zweites Beispiel geben wir die Ergebnisse einer Wurzelberechnung für einen höheren μ-Wert, etwa 3,25 in der Nachbarschaft von $\alpha = 30$ für $L_5^0 = 0$.

$$\text{Für } \alpha = 30 \text{ ist } L_5^0 - K_6^0 - K_4^0 = -0{,}04514,$$
$$\text{für } \alpha = 30{,}04514 \text{ ist } L_5^0 - K_6^0 - K_4^0 = +0{,}002032,$$

woraus sich $\alpha = 30{,}043$ ergibt.

Aus den Gleichungen (5) und (6) ergibt sich deutlich, daß beim Aufsuchen der Wurzel α in der Nähe von $(n + m)(n + m + 1)$ die Koeffizientenverhältnisse $\frac{|a_{m+n-1}|}{|a_{m+n}|}$ und $\frac{|a_{m+n+1}|}{|a_{m+n}|}$ sehr viel kleiner als 1 sein

werden, da die Glieder auf den rechten Seiten der genannten Gleichungen für gewöhnlich kleine echte Brüche sein werden, die nicht viel von Null verschieden sind. Somit ist $|a_{m+n}|$ größer sowohl als der vorangehende als auch der folgende Koeffizient. Da nun die Werte für $L_n^m - K_{n+1}^m$ und $L_n^m - K_{n-1}^m$ berechenbar sind, können diese Koeffizientenverhältnisse ohne Schwierigkeit bestimmt werden.

Wir können schließen, daß in den meisten Fällen eine genügende Näherung durch Verwendung der ersten Glieder der Kettenbrüche K_{r+1}^m und K_{r-1}^m erzielt wird. Tun wir das in unserer allgemeinen Gleichung (7), so lautet die $L_n^m = 0$ entsprechende Wurzel

$$\alpha = l(l+1) + \frac{1}{2}\mu^2 \left\{ \frac{1}{(2l-1)(2l+3)} - \frac{3m^2}{l(l+1)(2l-1)(2l+3)} \right\} \text{für } l = m+n$$
$$= l(l+1) + \frac{1}{2}\mu^2 f(l,m). \tag{8}$$

Wir sehen, daß die Kettenbrüche schnell genug konvergieren, um bei dieser Methode eine Berücksichtigung der höheren Glieder überflüssig zu machen. Die unendlichen Determinanten in Teil 3 und 4 haben die gleichen Eigenwerte, aber die letztere eignet sich besser zur Berechnung dieser Werte.

6. Es ist befriedigend, daß die Störungsrechnung zur selben Form der Eigenwerte führt, wie der folgende Abschnitt zeigt. Wir setzen an:

$$\Theta = \Theta_0 + \mu\varphi_1 + \mu^2\varphi_2 + \ldots,$$
$$\alpha = \alpha_0 + \mu\varepsilon_1 + \mu^2\varepsilon_2 + \ldots,$$

mit $\Theta_0 = P_l^m(x)$ für fehlendes μ und $\alpha_0 = l(l+1)$.

Die Gleichungen für den normalen und gestörten Zustand lauten:

$$(1-x^2)\Theta_0'' - 2x\Theta_0' + \left(\alpha_0 - \frac{m^2}{1-x^2}\right)\Theta_0 = 0, \tag{2a}$$

$$(1-x^2)\varphi_1'' - 2x\varphi_1' + \left(\alpha_0 - \frac{m^2}{1-x^2}\right)\varphi_1 = (x-\varepsilon_1)\Theta_0, \tag{2b}$$

$$(1-x^2)\varphi_2'' - 2x\varphi_2' + \left(\alpha_0 - \frac{m^2}{1-x^2}\right)\varphi_2 = (x-\varepsilon_1)\varphi_1 - \varepsilon_2\Theta_0. \tag{2c}$$

Da keine Dichtefunktion notwendig ist, um Gleichung (2a) selbstadjungiert zu machen, so kann man mit Schrödinger* vorgehen und sehen, daß

$$\varepsilon_1 = \int_{-1}^{+1} x\{P_l^m(x)\}^2 dx \Big/ \int_{-1}^{+1} \{P_l^m(x)\}^2 dx = 0$$

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926.

ist, weil der Zähler (wegen der Rekursionsformel für die zugeordneten zonalen Kugelfunktionen, wie sie in Teil 4 gegeben ist) identisch ist mit

$$\frac{l-m+1}{2l+1}\int_{-1}^{+1} P_{l+1}^{m}(x)\,P_l^m(x)\,dx + \frac{l+m}{2l+1}\int_{-1}^{+1} P_{l-1}^{m}(x)\,P_l^m(x)\,dx = 0,$$

während der Nenner ungleich Null ist.

Nun setzen wir $\varphi_1 = A_0 P_{l+1}^m(x) + B_0 P_{l-1}^m(x)$. Durch Einsetzen in (2b) berechnen wir die Werte der Koeffizienten A_0 und B_0 zu

$$-\frac{l-m+1}{2(l+1)(2l+1)} \quad \text{bzw.} \quad \frac{l+m}{2l(2l+1)}.$$

Ferner ist

$$\varepsilon_2 = \int_{-1}^{+1} x\,\varphi_1\Theta_0\,dx \Big/ \int_{-1}^{+1}\Theta_0^2\,dx$$

und ausgerechnet:

$$\varepsilon_2 = \int_{-1}^{+1}\left\{x A_0 P_{l+1}^m(x) + x B_0 P_{l-1}^m(x)\right\} P_l^m(x)\,dx \Big/ \int_{-1}^{+1}\left\{P_l^m(x)\right\}^2 dx = \tfrac{1}{2} f(l,m),$$

wobei die Funktion f denselben Wert hat, wie er im vorigen Abschnitt berechnet wurde.

7. Wir beenden jetzt die Lösung unseres Problems. Für Gleichung (3)

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left(A + \frac{2B}{r} - \frac{\alpha}{r^2}\right) R = 0$$

wissen wir, daß für $\alpha = \gamma(\gamma+1)$ die Lösung*

$$\varrho^\gamma e^{-\varrho/2} L_{n+\gamma}^{(2\gamma+1)}(\varrho), \qquad \left(\varrho = 2\sqrt{-A}\,r;\ 0 \leqq \varrho \leqq \infty\right)$$

ist, wo $\gamma(\gamma+1) = l(l+1) + \frac{1}{2}\mu^2 f(l,m)$ und $L_{n+\gamma}^{(2\gamma+1)}$ ein Laguerresches Polynom von $(n+\gamma)$-tem Grade, das $2\gamma+1$-mal differenziert ist, bedeutet und n im folgenden definiert werden wird.

Nehmen wir den positiven Wert von γ: $-\frac{1}{2} + \sqrt{(l+\frac{1}{2})^2 + \frac{1}{2}\mu^2 f(l,m)}$, so kommen wir schließlich zum Energiewert**. Es ist

$$\frac{B}{\sqrt{-A}} = n_r + \gamma + 1 = n \qquad \text{(Hauptquantenzahl)}.$$

Daraus folgt:

$$E = -\frac{2\pi^2 m_0 e^4 Z^2}{h^2}\cdot\frac{1}{\left[n_r + \frac{1}{2} + \sqrt{(l+\frac{1}{2})^2 + \frac{1}{2}\mu^2 f(l,m)}\right]^2},$$

wo n_r eine andere ganze Zahl (radiale Quantenzahl) bedeutet.

---

* A. Sommerfeld, l. c., S. 74.
** A. Sommerfeld, l. c., Kap. I, § 7E.

Nun läßt sich die vollständige Eigenfunktion $\psi_{n,l,m}$ leicht als Produkt der drei so erhaltenen getrennten Funktionen R_{nl}, Θ_{lm}, Φ_m hinschreiben.

8. Aus der bekannten Berechnung des elektrischen Momentes, das irgendeiner Koordinate q entspricht, d. h. aus dem Matrixelement $q_{nlm,n'l'm'}$, das durch das Integral

$$\int q\, \psi_{nlm}\, \psi^*_{n'l'm'}\, dx$$

gegeben ist, kann man zur folgenden Übergangswahrscheinlichkeit gelangen:

$$m \begin{cases} \nearrow m \\ \searrow m+1 \end{cases},$$

die die einzige Auswahlregel für die magnetische Quantenzahl darstellt, die hier gilt. Es ist nicht schwer, festzustellen, daß für die azimutale Quantenzahl keine derartige Auswahlregel besteht, so daß sogar Übergänge zwischen gleichen Niveaus, etwa S-, P-, D-, F-, ... möglich sind. Es kann auch keine Auswahlregel für die radiale Quantenzahl existieren, wie beim Schrödingerschen Zweikörperproblem*.

Es ist klar, daß die Struktur der Spektrallinien in diesem hypothetischen Falle beim Übergang zu immer höheren Niveaus immer komplizierter wird; denn entsprechend einem vorgegebenen l-Wert kann die magnetische Quantenzahl m alle ganzen Werte von Null bis l, der azimutalen Quantenzahl annehmen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. S. N. Bose von der Universität Dacca in Indien den Dank abstatten, zu dem mich seine wertvolle Hilfe und Kritik im Laufe dieser Arbeit verpflichtet haben.

Dacca, University, 15. April 1930.

---

* A. Sommerfeld, l. c., Kap. I, § 6B.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Multiplex-Interferenzspektroskop.

Von **Ernst Lau** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1930.)

Bei Kombination zweier Luft- oder Glasetalons zu einem Multiplex-Interferenzspektroskop ist die Wahrscheinlichkeit einer Koinzidenz eines Interferenzstreifens der dünnen Platte mit einem der dicken Platte bei bestimmten ungeradzahligen Dickenverhältnissen (z. B. $n \pm 0{,}30$) wesentlich höher als bei geradzahligen Dickenverhältnissen. Auf Grund dieses Gedankenganges lassen sich die technischen Schwierigkeiten zur Herstellung „verschärfter" Interferenzen überwinden. Einige Testaufnahmen beweisen die Brauchbarkeit des Prinzips.

Gehrcke und Lau haben allgemein bewiesen*, daß bei Kombinationen beliebiger Interferenzsysteme die Interferenzstreifen verschärft werden; dieses Prinzip ist mannigfaltiger Anwendungen fähig.

Besonders wichtig ist die Koinzidenz von Interferenzen mit gleicher Dispersion aber verschiedener Auflösung. Dieser Fall läßt sich mit Hilfe von zwei Perot-Fabry-Etalons realisieren. Es ist zunächst paradox, geht aber aus den bekannten Formeln für die Dispersion hervor, daß bei Vergrößerung des Plattenabstandes die Streifen verschiedener Ordnung zwar enger werden, aber die Winkeldispersion konstant bleibt. Man kann also die Interferenzen verschiedener Gangunterschiede zur Deckung bringen. Man hat zunächst versucht, eine Kombination zu realisieren, indem man den Plattenabstand der beiden Etalons 3 : 1** wählte.

Die technischen Schwierigkeiten beim Justieren der vier Platten so, daß genau das vorgeschriebene Dickenverhältnis erzielt wird, sind jedoch so groß, daß brauchbare Aufnahmen bisher nicht zustande gekommen sind. Um die Schwierigkeiten zu vermeiden, kann man statt der Luftplatten Glas- und Quarzplatten einführen. Diese haben den Vorteil, daß je zwei Flächen durch den Optiker bereits planparallel zueinander geschliffen werden, es brauchen also bei der Arbeit praktisch nur zwei Flächen parallel justiert werden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß bei gleichem Gangunterschied von Luft- und Glasplatten die letzteren eine dem Brechungs-

---

* ZS. f. techn. Phys. **8**, 157, 1927; vgl. auch D. R. P. 455553 und 499186 von Gehrcke und Lau.

** E. Gehrcke und E. Lau und ferner W. Houston, haben diesen Fall gleichzeitig behandelt.

gesetz entsprechende Vergrößerung der Dispersion* haben. Dieser Vorteil ist gerade bei der hohen Auflösung eines Multiplex-Interferenzspektroskops von größter Wichtigkeit.

Bei Verwendung derartiger Plattenpaare bleibt die Schwierigkeit bestehen, daß das Dickenverhältnis so gewählt wird, daß wirklich mindestens ein Interferenzstreifen der beiden Platten zur Koinzidenz kommt. Um dies zu erreichen, sind wir davon abgegangen, ganzzahlige Dickenverhältnisse der Platten zu wählen. Fig. 1 gibt einen Überblick über die Möglichkeiten, die sich bei verschiedenen Dickenverhältnissen ergeben. Die oben numerierten senkrechten Linien stellen die allein durch die dünne Platte hervorgerufenen Interferenzen dar. Um eine bequeme Übersicht zu ermöglichen,

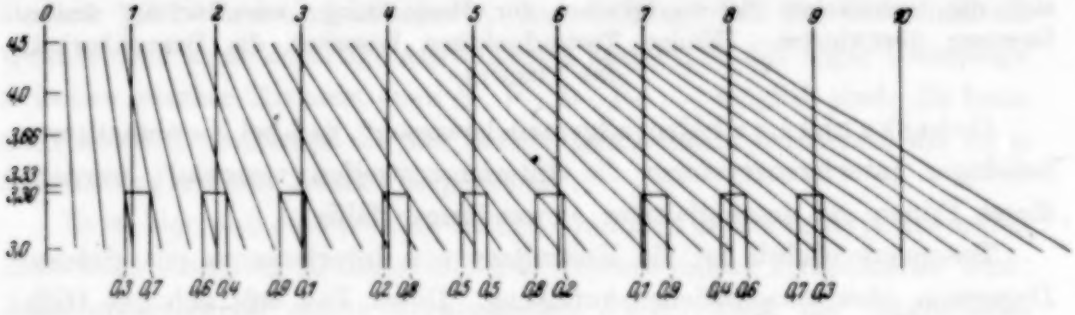


Fig. 1.

sind diese Streifen als äquidistante Linien gezeichnet. Durch die schiefen Striche werden Interferenzen der dickeren Platte dargestellt, und zwar entspricht jeder horizontalen ein anderes Dickenverhältnis, das durch die Zahlen an der linken Seite wiedergegeben wird: Unten kommen je drei Streifen der dicken Platte auf einen der dünnen, was dem Dickenverhältnis 3:1 entspricht; oben kommen 4,5 Streifen auf einen Streifen der dünnen Platte, entsprechend dem Dickenverhältnis 4,5:1. Die Figur ist so gezeichnet, daß beim Interferenzstreifen Null eine Koinzidenz eines Streifens der dicken Platte mit einem der dünnen Platte auftritt.

Wenn das Dickenverhältnis 3:1 bzw. 4:1 (also ganzzahlig) ist, tritt, wenn einmal eine Koinzidenz erzielt ist, bei jedem Streifen der dünnen Platte eine neue Koinzidenz mit einem Streifen der dicken Platte auf. Ist die Koinzidenz jedoch bei Null nicht vorhanden, so tritt sie nirgends auf, erst wenn sich das enge Streifensystem um einen vollen Streifenabstand verschoben hat, ist wieder eine Koinzidenz zu erwarten.

Anders liegen die Verhältnisse bei einem Dickenverhältnis 3,33 . . ., hier treten nur bei jedem dritten Streifen der dünnen Platte Koinzidenzen

* E. Lau, ZS. f. Instrkde. **49**, 62, 1929.

auf; tritt die Koinzidenz bei Null nicht auf, so muß das enge Streifensystem um ein Drittel des Streifenabstandes verschoben werden, um an anderer Stelle eine Koinzidenz zu ergeben. Dieser Fall ist wesentlich günstiger als die ganzzahligen Verhältnisse. Die Tatsache, daß nur bei jedem dritten Streifen eine Koinzidenz auftritt, ist insofern von Vorteil, als dadurch das Dispersionsgebiet verdreifacht wird, weil die Nachbarinterferenzen der dünnen Platten ausgelöscht werden. Ferner ist die Wahrscheinlichkeit einer Koinzidenz dreimal so groß als bei ganzzahligem Dickenverhältnis der Platten, weil das enge Streifensystem nur um ein Drittel des Streifenabstandes verschoben zu werden braucht, um an anderer Stelle eine Koinzidenz zu ergeben. Ähnlich verhalten sich alle Dickenverhältnisse $n \pm 0{,}33 \ldots$, wenn n eine ganze Zahl ist.

Für die Praxis empfiehlt sich ein Dickenverhältnis 3,30. Wie aus der Figur ersichtlich, tritt dann beim dritten Streifen der dünnen Platte keine völlige Koinzidenz auf, sondern das Streifensystem der dicken Platte müßte um $^1/_{10}$ Streifenabstand gerückt werden, damit eine Koinzidenz auftritt. Um diesen Fall deutlich zu übersehen, sind in Fig. 1 unten die Bruchteile von Streifenabständen der dicken Platte angegeben, um die das enge Streifensystem in dem einen oder anderen Sinne gerückt werden müßte, damit eine Koinzidenz beim ersten, zweiten, dritten usw. Streifen der dünnen Platte eintritt. Es kommen hierbei alle Zehntel von Streifenabständen vor: d. h. aber, daß die Wahrscheinlichkeit einer Koinzidenz zehnmal so groß ist als bei einem ganzzahligen Verhältnis. Versuche haben ergeben, daß man auf diese Weise tatsächlich eine genügende Koinzidenz für alle Wellenlängen innerhalb von zehn Streifen der dünnen Platte erzielen kann. Man hat dabei gleichzeitig den Vorteil eines großen Dispersionsgebietes, ähnlich wie bei einem Dickenverhältnis $3{,}33 \ldots : 1$. Ähnlich verhalten sich alle Dickenverhältnisse $n \pm 0{,}30$. Das Verhältnis 3,30 ist gewählt worden, weil es das größte brauchbare Dickenverhältnis ist. Bei größerem Dickenverhältnis werden infolge zu geringer Auflösung der dünnen Platte die Nachbarordnungen der engen Streifen nicht voll ausgelöscht.

Für den praktischen Gebrauch ist noch zu beachten, daß die Platten etwa 20 cm voneinander entfernt aufgestellt werden müssen, damit eine Überlagerung von Interferenzen, die an der zwischen beiden Platten entstehenden Luftplatte gebildet werden, vermieden wird.

Die von uns benutzten Platten in der Dicke von 3 und 9,9 mm sind von der Firma Halle Nachf. hergestellt und uns freundlichst zur Verfügung gestellt worden. Die Versilberungen wurden in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt.

Die Auflösung mit einer derartigen Kombination ist, wie sich aus dem allgemeinen Beweis ergibt, größer als das der dicken Platte, das Dispersionsgebiet etwa dreimal so groß als bei der dünnen Platte.

Um ein Beispiel von der Leistungsfähigkeit einer solchen Apparatur zu geben, sind in Fig. 2 Hg-Linien wiedergegeben worden. 2a ist eine Aufnahme mit 5 Minuten Belichtungszeit, als Lichtquelle diente eine Geislerröhre mit Neon-Quecksilberfüllung. Man sieht hierbei die fünf Komponenten der Hauptlinie deutlich getrennt, in 2b, einer gleichen Aufnahme mit 30 Minuten, ist die Hauptlinie überlichtet, man sieht jedoch deutlich die weiter ab liegenden Komponenten dieser Linien. Schwache Linien

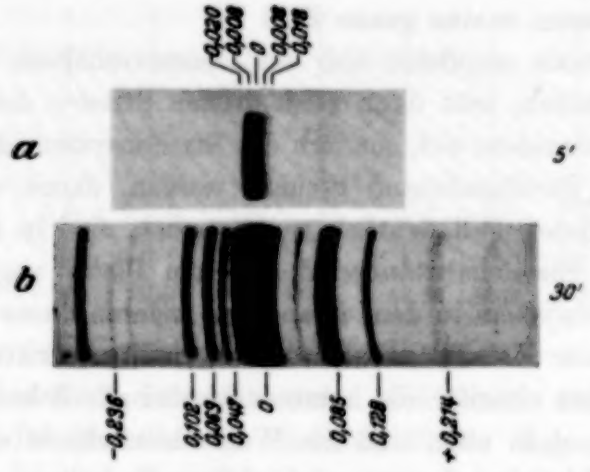


Fig. 2.

von Nachbarordnungen sind angedeutet zu sehen, sie haben in der Figur keine Zahlen erhalten. Die Zugehörigkeit zu verschiedenen Ordnungen läßt sich leicht unterscheiden, da beim Paralleljustieren der Platte die Linien, die zu einer Ordnung gehören, sich gleichzeitig in ihrer Intensität heben, bzw. senken.

Die Ausmessung der Platten erfolgt ähnlich wie beim Perot-Fabry-Etalon. Um Marken für den Gang der Dispersion zu haben, kann man nach Fertigstellung einer Aufnahme die Interferenzen der dicken Platte allein photographieren, indem man die dünne Platte fortnimmt*.

Weitere Resultate der Testversuche sind, daß der kurzwellige Trabant der gelben Hg-Linie 5769,6, der etwa 0,05 Å.-E. von der Hauptlinie entfernt ist, auf der Photographie als mindestens doppelt zu erkennen ist,

* Die in der Figur angegebenen Werte sind Mittelwerte aus früheren Messungen.

was eine frühere Vermutung* sicherstellt. Der Abstand der beiden Linien beträgt etwa 0,004 Å.-E.

Bei der grünen Kryptonlinie konnte ein früher nur im Okular sichtbarer Trabant** auf der Registrierkurve deutlich erkannt werden. Sein Abstand von der Hauptlinie beträgt etwa 0,015 Å.-E. Auf der langwelligen Seite ist eine große Anzahl von Trabanten anzunehmen. Die früher angegebene Zahl von vier Trabanten** dürfte noch zu gering sein.

Ein vollständiger Apparat für Multiplex-Interferenzspektroskopie ist bei der Firma Askania-Werke, Berlin, im Bau.

---

* E. Lau, ZS. f. Instrkde. **49**, 60, 1929. Die im erwähnten Tätigkeitsbericht veröffentlichte Registrierkurve widerspricht nicht einer größeren Anzahl von Trabanten auf der langwelligen Seite. Auch auf der kurzwelligen Seite besteht die Wahrscheinlichkeit einer noch komplizierteren Struktur als bisher bekannt.

** W. Gremmer, P. Lampe, A. Weber im Tätigkeitsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, ZS. f. Instrkde. **49**, 171, 1929.

Kompensationselektrometer für radioaktive Messungen in radioinfizierten Gebäuden.

Von **W. A. Sokolow** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Mai 1930.)

Der Verfasser hat ein Kompensationselektrometer konstruiert, das aus zwei Kammern von vollständig gleichen Abmessungen besteht, in welchen die Ströme in entgegengesetzten Richtungen laufen. Eine Vorrichtung solcher Art erhöht die Empfindlichkeit des Instruments und gibt die Möglichkeit, Messungen in Gebäuden, die durch Radium infiziert sind, vorzunehmen.

Zur Ausführung radioaktiver Messungen werden gewöhnlich Elektroskope und Elektrometer verschiedener Konstruktion benutzt. Das Elektroskop stellt ein gewöhnliches Instrument dar, welches keine elektrische Stromquelle für seine Arbeit benötigt, anders ist es bei dem Elektrometer, für dessen Arbeit das Vorhandensein von Akkumulatorenbatterien oder von Elementen unbedingte Voraussetzung ist. Die Konstruktion des Elektrometers und seine Benutzung zur Ausführung von Messungen ist bedeutend komplizierter als die Konstruktion und die Benutzung des Elektroskops. Der Vorzug des Elektrometers gegenüber dem Elektroskop besteht in seiner größeren Empfindlichkeit.

Man unterscheidet Empfindlichkeit in bezug auf Spannung (Potential) und Empfindlichkeit in bezug auf Strom. Das gewöhnliche Elektroskop hat eine Empfindlichkeit auf Potential, die einige Volt/Skalenteil nicht übersteigt. Der kleinste mit dem Elektroskop zu messende Strom ist von der Ordnung 10^{-14} Amp.

Die Elektrometer weisen in bezug auf Potential eine bedeutend größere Empfindlichkeit auf, z. B. kann man das Elektrometer von Compton bis zu einer Empfindlichkeit von einigen zehntausend Skalenteilen/Volt bringen. Das Elektrometer von Hoffmann gibt die Möglichkeit, Messungen von der Ordnung 10^{-18} Amp. auszuführen.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers in bezug auf Ausstrahlungen radioaktiver Elemente hängt abgesehen von der Empfindlichkeit in bezug auf Potential und Strom des Elektrometers noch von der Größe der natür-

lichen Streuung ab. Die Größe der natürlichen Streuung setzt sich zusammen aus:

1. dem Verlust durch den Isolator;

2. dem Strom in der Ionisierungskammer, welcher sich zufolge der Radioaktivität der Wände und der Radioaktivität der Luft der Kammer bildet;

3. dem Strom in der Kammer infolge der sekundären Strahlung, welche sich durch Einwirkung auf das Instrument der γ-Strahlung der Erde, der Luft, der umgebenden Umstände und durch Wirkung der kosmischen Strahlen bildet. Der Verlust durch den Isolator und durch die Radioaktivität der Wände in den Elektrometern ist gewöhnlich unbedeutend, infolgedessen hängt der Hauptteil der natürlichen Streuung nicht vom Elektrometer, sondern von den äußeren Bedingungen ab. Die Größe der natürlichen Streuung bleibt sogar bei unveränderten Bedingungen in bezug auf Radioaktivität der umgebenden Gegenstände nicht immer konstant. Diese Schwankungen der natürlichen Streuung werden hauptsächlich durch die Temperaturschwankungen und den Druck in der umgebenden Luft verursacht. Je höher die absolute Größe der natürlichen Streuung ist, desto höher ist auch die absolute Größe ihrer Schwankungen. Die Größe der Schwankungen der natürlichen Streuung bildet die Grenze der Empfindlichkeit des Elektrometers auf die radioaktiven Elemente. Es ist ganz augenscheinlich, daß, je größer die natürliche Streuung ist, desto kleiner die Empfindlichkeit des Elektrometers auf die Radioelemente ist.

Einige Wissenschaftler haben zwecks Herabsetzung der natürlichen Streuung als Schema Elektrometer mit Kompensation vorgeschlagen. Die Einrichtung der Kompensationselektrometer besteht im folgenden: Die Elektrode der Ionisationskammer ist mit der Elektrode der anderen Kammer verbunden, in welcher der Strom in entgegengesetzter Richtung des Stromes der Ionisationskammer fließt. In dieser zweiten Kompensationskammer wird der Strom vermittels eines radioaktiven Stoffes erhalten, jedoch kann die Größe dieses Stromes mittels spezieller Vorrichtungen variiert werden. Auf diesem Prinzip beruht das bekannte Spannungsschema von E. Rutherford und J. Chadwick.

In dem Schema von I. S. Tounsend bildet ein Luftkondensator die Kompensationskammer; einer der Beläge dieses Kondensators ist mit einem Potentiometer verbunden. Durch Änderung der Lage des Schiebers des Potentiometers kann die Kompensierung des in der Ionisationskammer fließenden Stromes erreicht werden. Es wird auch eine vermittels Piezo-

quarz kompensiert. Mit Hilfe der erwähnten Kompensationselektrometer kann fast eine vollständige Beseitigung der natürlichen Streuung erreicht werden, nur bleibt fast immer ein kleiner Strom zurück. Dieser zurückbleibende Strom ist einerseits durch die unvollständige Kompensierung bedingt, andererseits hängt er von den beständig vor sich gehenden Änderungen der Temperatur und des Luftdrucks ab. Falls an irgendeinem der erwähnten Kompensationselektrometer in der Nähe einer beträchtlichen Anzahl von Radiumelementen Messungen vorgenommen werden, verursacht jede Änderung der Intensität der Ausstrahlung eine Störung der Kompensierung.

Radioaktive Messungen werden gewöhnlich in Räumen, wo eine beträchtliche Anzahl von Radiumelementen vorhanden ist, nicht ausgeführt (Radiumfabriken, Räume, in denen sich Emanationsmaschinen befinden usw.).

Der Verfasser dieses Artikels hat ein Kompensationselektrometer gebaut, welches die Möglichkeit gibt, radioaktive Messungen in Räumen,

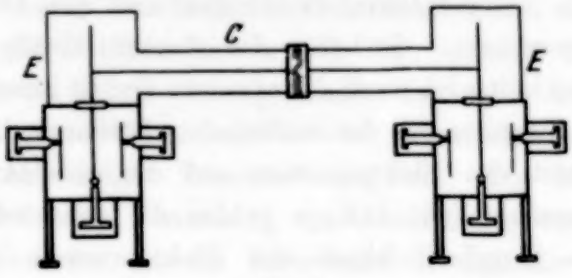


Fig. 1.

die stark von Radiumelementen infiziert sind, vorzunehmen, wobei Änderungen der Intensität der Strahlungen und Änderungen der natürlichen Streuung durch Temperatur- und Druckschwankungen automatisch kompensiert werden. Das Instrument wird folgendermaßen gebaut: Zwei vollständig gleiche Elektrometer E und E mit gleichen Ionisierungskammern sind vermittels eines Rohres C miteinander verbunden, in der Mitte dieses Rohres ist ein isolierender Belag vorhanden (Fig. 1). Die Elektroden der Ionisierungskammern sind miteinander vermittels eines dünnen Drahtes verbunden. An eine dieser Kammern wird ein Potential von — 200 Volt gelegt, an die andere + 200 Volt, infolgedessen verlaufen in den beiden Kammern Ströme gleicher Größe aber in entgegengesetzten Richtungen. Das ganze System ist hermetisch abgeschlossen, die Zufuhr der Elektroden zum Ende erfolgt durch einen Magneten, der an der Außenseite des Instrumentes angebracht ist. Der zu messende Körper wird auf den Deckel einer der Kammern gelegt, die Messung geschieht also mit γ-Strahlen.

Bei großer Empfindlichkeit des Elektrometers werden ganz dünne Schichten des Stoffes genommen, wodurch eine Verringerung der Korrektionen in bezug auf Absorption der γ-Strahlungen erreicht wird. Das Instrument kann für α-Messungen hergerichtet werden, werden jedoch die Untersuchungen in einem radiuminfizierten Raume vorgenommen, so müssen die α-Messungen vorzugsweise ohne Störung der hermetischen Eigenschaften des Apparates ausgeführt werden, d. h. man läßt die α-Strahlung in die Ionisationskammer durch ein Glimmerfensterchen durchdringen. Der radiumhaltige Stoff, welcher auf den Deckel einer der Ionisierungskammern gelegt ist, wird mit den γ-Strahlen auch auf die andere Kammer einwirken, aber dies wird sich nur dadurch äußern, daß der Strom in der ersten Kammer etwas geschwächt sein wird. Bei einer Entfernung zwischen den beiden Kammern von ungefähr 35 cm beträgt diese Schwächung einige Prozente. Beim Arbeiten mit diesem Apparat in einem radiuminfizierten Raum haben die Änderungen der Emanationsmenge in der Luft praktisch keinen Einfluß auf den Apparat. Dies wurde durch einen Kontrollversuch nachgewiesen, der darin bestand, daß in einem kleinen Raume, wo sich der Apparat befand, eine Emanation, die aus einer Lösung von einigen Milligramm Radium bestand, hineingelassen wurde; dabei war der Faden des Elektrometers stehengeblieben.

Die Verwendung solcher Kompensation, welche automatisch alle Schwankungen der natürlichen Streuung vernichtet, führt zu einer beträchtlichen Erhöhung der Empfindlichkeit des Elektrometers, besonders bei seiner Benutzung in nicht radiuminfizierten Räumen, und gibt die Möglichkeit, Messungen in Räumen von hoher Radioaktivität vorzunehmen.

Der beschriebene Apparat wird bei dauernder Benutzung in den Radium-Werken in Moskau geprüft werden.

Moskau, Radium-Werke.

Die Träger einiger Flammenspektren.

Von **V. Kondratjew** in Leningrad.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1930.)

Es wird das Spektrum der Kohlenoxydflamme im Spektralbereich λ 5000 bis 2800 Å untersucht. Die in diesem Spektrum auftretenden Banden sind in Serien eingeordnet mit der Frequenzdifferenz ~ 600 cm^{-1}. Das Spektrum wird dem Molekül CO_2 zugeschrieben. Es sind die Spektren der „Phosphoreszenz"-Flammen von CS_2 und Äther als Spektren von SO und S_2 im ersten Falle und von H_2CO im zweiten gedeutet.

Es existieren drei Klassen von Flammenspektren: 1. die ultraroten Rotations- und Rotationsschwingungsspektren, 2. die Bandenspektren, welche durch die Anregung des Elektrons in dem betreffenden Molekül hervorgerufen werden, und 3. die kontinuierlichen Spektren. Die letzten bilden den Untergrund fast aller Flammenspektren; ihre Deutung ist aber wegen der Strukturlosigkeit zurzeit völlig aussichtslos*. Die Schwingungs- und Bandenspektren sind in dieser Hinsicht in einer viel vorteilhafteren Lage. Es gibt aber auch hier eine ganze Menge von Spektren, welche noch nicht geklärt sind. Die vorliegende Arbeit ist eben der Deutung einiger von diesen Spektren gewidmet.

Das Spektrum der Kohlenoxydflamme. Zunächst wenden wir uns dem Spektrum der $(CO + O_2)$-Flamme zu. Dies Spektrum besteht aus einer großen Anzahl von Banden, die sich vom Rot bis λ 2200 Å erstrecken und den „kontinuierlichen" Untergrund überlagern. Mit abnehmendem Druck nimmt die Intensität des kontinuierlichen Untergrundes ab und die Banden treten deutlicher hervor. Der im Sichtbaren liegende Teil dieses Spektrums wurde von Weston** untersucht. Das von ihm angegebene Zahlenmaterial genügt aber nicht, irgendwelche Gesetzmäßigleiten in dem Spektrum aufzustellen***. Daher war es sehr wünschenswert, die Westonschen Messungen weiter ins Ultraviolett fortzusetzen. Zu diesem Zwecke habe ich das bei der Verbrennung des Kohlenoxyds auftretende Leuchten

---

* Es gibt in der Literatur nur ein paar Beispiele der kontinuierlichen Flammenspektren, die einigermaßen geklärt sind. Siehe z. B. M. Polanyi und G. Schay, ZS. f. Phys. **47**, 814, 1928 und H. Urey und J. Bates, Phys. Rev. **34**, 1541, 1929.

** Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 176, 1925.

*** Vgl. z. B. einen derartigen Versuch von A. Fowler, F. Weston, l. c.

mit Hilfe eines Fuessschen Quarzspektrographen aufgenommen*. Das Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff ($CO + O_2$, manchmal auch $2\,CO + O_2$) strömte durch ein 20 cm langes und 3 cm weites Quarzrohr, welches mit einem Planfenster versehen war. Das Rohr befand sich in einem elektrischen Ofen, der auf die Temperatur von 600 bis 750° C geheizt

Tabelle 1**.

λ Å	λ Å	λ Å	λ Å	λ Å	λ Å
2784 *d* (1)	2792 *d* (1)	2806 *d* (1)	2816 *d* (1)		
2833 *d* (1, 5)	2841 *d* (1, 5)	2856 *d* (1, 5)	2864 *d* (1, 5)		
2879 *d* (1, 5)	2890 *d* (1, 5)	2904 *d* (1, 5)	2913 *d* (1, 5)		
2929 *d* (1, 5)	2941 *d* (2)	2955 *d* (1, 5)	2966 *d* (2)		
2980 *d* (1, 5)	2991 *d* (2)	3006 *d* (1)	3020 *d* (2)		
—	3046 *d* (2)	—	—	3089 *d*	
	3100 *d* (2, 5)	3117 *d* (1)	3130 *d* (2, 5)	3144 *d* (1)	
	3158 *d* (2, 5)	3171 (2, 5)	3189 (2, 5)	3202 (2, 5)	
	3219 *d* (3)	3233 (3)	3249 *d* (3)	3264 *d* (3)	
	3282 *d* (3)	3297 *d* (3)	3315 *d* (3)	3332/27 (3)	
	3346 *d* (3)	3360 *d* (3)	3382 2? (3)	3399/94 (3)	
	3413 2? (3)	3428 *d* (3)	3447 (3)	3470/60 (3)	
	3484 2? (3)	3506/496 (3, 5)	3522 (2)	3537 2? (3)	
	3556 2? (2)	3574 (3, 5)	3597 2? (2)	3613 *d* (3)	
	3636 28 (1)	3648 (3, 5)	3673 *d* (1)	3700/690 (3, 5)	
	3712 (1)	3724 (3)	3755/47 (1)	3776 *d* (3, 5)	
		3807 *d* (3)	3832 *d* (3)	3861/56 (3, 5)	3889/77 (1)
	3868 (1)	3897/89 (3)	3922/12 (2)	3946 *d* (3, 5)	3976/68 (2)
	3954 (1)	3988/76 (3)	4009/00 (2)	4045/35 (3, 5)	4069 61 (2)
		4078/69 (2)	4105/094 (2)	4140/32 (3, 5)	4159 *d* (2)
		4170 2? (2)	4202 (2)	4235/25 (3)	4260 (3)
		4270 2? (1)	4307/297 (2)	4345/35 (3,5)	4367 2? (2)
			4409 2? (2)	4449/37 (3)	4479 *d* (2)
			4528 *d* (3)	4567/53 (3, 5)	4597 2? (2)
			4646 2? (3)	4674 *d* (2)	4720 (2, 5)
			4769 (3)	4798 (3)	4850 (1, 5)
			4892 (3)	4935 (3)	4980
			5020	5082*	5129*
			5169*	5226*	5278*
			5318*	5392*	5430*
				5555*	

* Die Idee der Untersuchung des Spektrums vom brennenden Kohlenoxyd stammt von Herrn N. Semenoff. Ein Teil dieser Versuche wurde in Gemeinschaft mit Herrn A. Sagulin und mit Hilfe der Herren Stud. Warschawsky und Antonoff-Romanowsky ausgeführt. Dem zuletzt genannten Herrn bin ich für die Reindarstellung der Gase und für die Hilfe bei der Ausmessung der Platten besonders dankbar.

** Die Zahlen in Klammern bedeuten hier die Intensität der Banden (roh abgeschätzt, in willkürlichen Einheiten). *d* bedeutet diffus. In dieser Tabelle haben nur folgende fünf von den von mir ausgemessenen Banden keinen Platz gefunden: 3211 2? (1), 3364 (1), 3372 (1), 4020 (1), 4814 (1). Die mit Stern bezeichneten Banden sind der Westonschen Arbeit entnommen.

wurde. Der Druck des Reaktionsgemisches in dem Quarzrohr wurde von 60 bis 20 mm Hg variiert. Die meisten Aufnahmen wurden beim Druck von 30 mm Hg gemacht. Als Vergleichsspektrum diente das Eisenbogenspektrum. Fig. 1 stellt eine Reproduktion des Spektrums dar (dreifache Vergrößerung). Wie man sogar aus dieser Reproduktion sieht, ordnen sich die einzelnen Banden in bestimmte Serien, welche durch die für solche Serien charakteristische Intensitätsverteilung ausgezeichnet sind. Eine von diesen Serien ist in der Fig. 1 angedeutet. In der Tabelle 1 sind die Wellenlängen (λ) der von mir ausgemessenen Banden angegeben. Diese Zahlen beziehen sich auf die Mitte jeder Bande. Die Banden haben keine Kante und scheinen eine Häufung der Linien verschiedener Intensität darzustellen, welche sich um ein Zentrum oder besser um zwei Zentren gruppieren: sehr viele Banden hatten sich als Doppelbanden erwiesen. Die Banden, in denen keine Dublettstruktur gefunden war, sind fast immer diffus und verwaschen. Diese Tatsache macht es sehr wahrscheinlich, daß jede Bande eine Dublettstruktur habe. Die Banden der Tabelle 1 sind in sechs Serien eingeordnet. Ob diese Einordnung überall richtig ist, kann man nicht mit voller Sicherheit behaupten, da die Meßgenauigkeit nur einige Ångströmeinheiten betrug. Der regelmäßige Intensitätsverlauf längs jeder Serie (mit Ausnahme der vierten und der fünften Serie) macht jedoch diese Einordnung plausibel. Ob die Intensitätsschwankungen in der vierten und der fünften Serie reell sind oder ob sie von der Überlagerung der Banden herrühren (da diese manchmal sehr dicht aneinander liegen), ist eine offene Frage. Für alle sechs Serien ist eine ganz schwache Konvergenz sehr charakteristisch. Will man den Abstand zweier benachbarter Banden derselben Serie voneinander durch die Formel $\Delta \nu = a - bn$ darstellen, so erhält man für die Größe b den Wert $\sim 1{,}5\,\mathrm{cm}^{-1}$, während $\Delta \nu$ ungefähr gleich $600\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist.

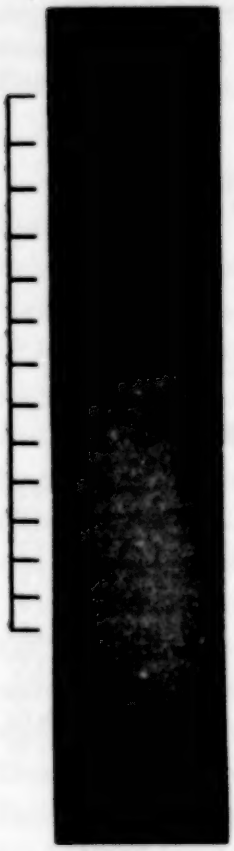


Fig. 1.

Was nun den Träger dieses Spektrums betrifft, so kommen hier die Moleküle CO, O_2, CO_2 und vielleicht noch das Molekül O_3 in Frage. Die Moleküle CO und O_2, deren Spektren sehr gut bekannt sind, scheiden sofort

aus und es bleiben nur CO_2 und O_3. Das Spektrum von Ozon in Emission und auch in Absorption ist einigermaßen untersucht. Die Untersuchung des Emissionsspektrums verdanken wir Stark* und Johnson**, die des Absorptionsspektrums Ladenburg und Lehmann***, Chappius****, Stark† und Fowler und Strutt††. Vergleicht man die Banden der Kohlenoxydflamme mit den Emissionsbanden des Ozons wie auch mit seinen Absorptionsbanden, so wird man sofort überzeugt, daß diese beiden Spektren gar nichts miteinander zu tun haben. Die Ozonbanden sind sämtlich nach Rot abschattiert und haben scharf ausgeprägte Kanten. Das einzige, was diesen Spektren gemeinsam ist, ist der Spektralbezirk: beide Spektren liegen ungefähr in demselben Wellenlängenbereich †††.

Das in der Kohlenoxydflamme auftretende Bandenspektrum ist also keineswegs dem Ozon zuzuschreiben. Somit bleibt nur das Kohlensäuremolekül als Träger dieses Spektrums übrig. Die ultrarote Absorption†††† sowohl als auch das Ramanspektrum§ läßt beim CO_2-Molekül die drei Kernschwingungen festlegen: 2352, 1338 (inaktiv) und 672 cm^{-1}. Die letzte Zahl liegt am nächsten, stimmt aber doch nicht ganz mit der von mir gefundenen Schwingung im Spektrum der Kohlenoxydflamme (600 cm^{-1})

---

* Ann. d. Phys. **43**, 319, 1914.

** Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 683, 1924; wie Johnson zeigt, gehören in der Wirklichkeit die meisten der von Stark angegebenen Banden dem Sauerstoff ($\dot{O}z$).

*** Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 125, 1906.

**** C. R. **91**, 985, 1880; **94**, 858, 1882.

† l. c.

†† Proc. Roy. Soc. London (A) **93**, 577, 1917.

††† Diese Tatsache gab offensichtlich K. Stuchtey (ZS. f. wiss. Photogr. **19**, 161, 1920) Anlaß, die Spektren zu identifizieren. Dieser Forscher hat nämlich das Spektrum des bei dem thermischen Ozonzerfall auftretenden Leuchtens untersucht und es dem Ozon selbst zugeschrieben. Wie aber M. Trautz und W. Seidel (Ann. d. Phys. **67**, 527, 1922) später gezeigt haben, leuchtet das reine Ozon nicht. (Ich habe auch einige Versuche angestellt, um das Leuchten des zerfallenden reinen Ozons zu erhalten, aber ohne Erfolg. Der Druck wurde von einigen Zentimeter Hg bis zu 1 Atm. variiert, die Temperatur von 400 bis 900° C.) Fügt man jedoch dem Ozon das Kohlenoxyd hinzu, so tritt die Leuchterscheinung auf (sogar bei einer Temperatur von 150° C), wobei sich die Intensität des Leuchtens dem Produkt der CO- und O_3-Konzentration proportional ändert. Diese Versuche lassen also keinen Zweifel daran, daß Stuchtey dem von ihm beobachteten Spektrum eine falsche Deutung gegeben hat. Vielmehr liegt es sehr nahe, dies Spektrum mit dem der Kohlenoxydflamme zu identifizieren.

†††† Cl. Schaefer und B. Philipps, ZS. f. Phys. **36**, 641, 1926; A. Eucken, ebenda **37**, 714, 1926.

§ F. Rasetti, Nature **123**, 205, 1929.

überein. Der Unterschied beider Zahlen kann vielleicht durch die Anregung der höheren Schwingungsniveaus des Normalzustandes des CO_2-Moleküls in seinem Flammenspektrum bedingt werden. Dafür spricht die Lage der ultravioletten Absorption der Kohlensäure, welche nach Leifson* erst bei der Wellenlänge λ 1712 Å (bei 1 Atm. Druck) auftritt und ihr Maximum weit im Schumanngebiet hat. Dazu kommt noch die schon oben erwähnte Dublettstruktur der in Frage stehenden Banden, die mit der Dublettstruktur der CO_2-Absorptionsbanden (im Ultrarot) im Einklang steht. In der sehr schwachen Konvergenz der Banden möchte ich ferner einen dritten Beweis zugunsten meiner Annahme über den Träger dieses Spektrums sehen. Das Nichtauftreten der Oberschwingungen der Grundfrequenz 672 im Absorptionsspektrum der Kohlensäure gibt nämlich den Anlaß, die Schwingung 672 als eine stark harmonische Schwingung zu betrachten**. Dies ist aber mit der sehr schwachen Konvergenz der Banden durchaus vereinbar. Auf Grund aller dieser Tatsachen liegt die Vermutung nahe, das in der Kohlenoxydflamme auftretende Bandenspektrum dem Kohlensäuremolekül zuzuschreiben.

Diesen Schluß betrachte ich keinesfalls als endgültig. Vor allem ist eine eingehendere Analyse des Baues des Spektrums sehr wünschenswert. Einige Schritte in dieser Richtung habe ich schon gemacht, aber mit keinem wesentlichen Erfolg. Ich habe das Spektrum der Kohlenoxydflamme im Sichtbaren mit Hilfe eines großen Dreiprismenspektrographen von Steinheil photographiert. Die Aufnahmen ergeben aber eine so verwickelte Struktur, daß sie vorläufig keine weiteren Schlüsse über seinen Aufbau gestatten. Diese Aufnahmen zeigen eine große Anzahl von Linien oder Banden, welche sehr dicht aneinander liegen (die Aufnahmen sind wegen ihrer Undeutlichkeit zur Reproduktion nicht geeignet) und den Untergrund für die stärkeren Banden bilden, die auch bei kleiner Dispersion zu sehen sind. Dieser Befund macht die Existenz des kontinuierlichen Anteils des Flammenspektrums, von dem am Anfang dieses Aufsatzes die Rede war, wenigstens zweifelhaft. Die Intensitätszunahme des kontinuierlichen Untergrundes mit zunehmendem Druck kann wohl etwas mit den bekannten Druckverbreiterungserscheinungen zu tun haben. Ein beträchtlicher Druckeffekt ist gerade im Falle des CO_2-Spektrums, wegen der großen Konzentration der Kohlensäure, zu erwarten (die Linien im Spektrum der in winzigen Mengen vorhandenen OH-Moleküle müssen dagegen scharf sein, was in der Tat der Fall ist).

* Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926.
** Vgl. A. Eucken, l. c.

Das Spektrum der Schwefelkohlenstoff- und der Schwefelflamme. Nach den Untersuchungen von Emeléus* hat die Flamme des in Sauerstoff brennenden Schwefelkohlenstoffes zwei Bandengruppen. Die erste Gruppe liegt in dem Spektralbereich λ 4530 bis 3400 Å, die andere im Bereich λ 3100 bis 2480 Å. Beide Bandengruppen sind voneinander durch den scheinbar kontinuierlichen Teil des Spektrums getrennt. Im Spektrum der „Phosphoreszenz"-Flamme (kalte Flamme) sind die beiden Bandengruppen ungefähr gleich intensiv, während in der gewöhnlichen Flamme die kurzwelligere Gruppe sehr stark herabgedrückt ist. Wie ich zeigen konnte, ist das Spektrum der CS_2-Flamme mit dem des bei dem Druck von einigen Millimetern Hg brennenden Schwefels identisch**.

Tabelle 2.

λ Å (Emeléus)	λ Å (Strutt und Fowler)	λ Å (Schwefelflamme)	λ Å (S_2)
4530 (3)		4530 (1)	
	4480	4479 (1)	4474,5 (1, 15)
4440 (4)	4440	4438 (1)	4436 (3, 16)
		4395 (1)	4393 (2, 15)
4350 (4)		4352 (2)	4350 (1, 14)
4310 (1)	4310	4310 (3)	4315 (3, 15)
	4275	4270 (1)	4272,5 (2, 14)
4250 (5)			
		— (1)	— (1, 13)
4190 (2)	4200	4193 (5)	4199 (3, 14)
4150 (8)	4160	4158 (5)	4158 (2, 13)
	4080	4083 (4)	4088 (3, 13)
4040 (8)	4050	4046 (5)	4048 (2, 12)
		— (1)	— (3, 12)
3940 (10)	3940	3942 (5)	3943 (2, 11)
3830 (7)	3835	3840 (5)	3842,5 (2, 10)
3730 (7)	3740	3740 (5)	3746 (2, 9)
3680 (2)	3680		
3640 (6)	3645	3642 (4)	3654 (2, 8)
3590 (5)	3590	3595 (3)	
3550 (5)	3557	3560 (2)	3565 (2, 7)
3500 (5)	3500	3500 (4)	
3410 (4)	3420	3415 (4)	
	3370		

* Journ. Chem. Soc. **128**, 2948, 1926.

** In meinen Versuchen fand die Verbrennung des Schwefels in einem mit Quarzfenster versehenen Glasgefäß statt, welches mit Hilfe eines elektrischen Ofens bis auf die Temperatur von ungefähr 250° C erwärmt wurde. Das Gefäß war mit einem Ansatzrohr versehen, das mit Kahlbaumschem Schwefel beschickt war. Erhitzt man den Schwefel und schickt man den Sauerstoffstrom durch das Gefäß, so erhält man in letzterem eine blaue Leuchtzone, die der gelben

In der Tabelle 2 sind die Banden des sich an das Sichtbare anschließenden Spektrums der CS_2-Flamme (nach Emeléus, erste Spalte),

Tabelle 3.

λ Å (Emeléus)	λ Å (Strutt und Fowler)	λ Å (Schwefelflamme)	λ Å (SO)
		3130 (3)	3126 (4, 9)
3100 (5)		—	3105 (1, 7)
		3091 (3)	3087 (3, 8)
		3070 (4)	3064,1 (0, 6)
		3057 (3)	
3045 (5)			3048 (2, 7)
		3032 (3)	3030 (4, 8)
		3008 (4)	3007,9 (1, 6)
2995 (5)		2994 (4)	2993 (3, 7)
		2970 (3)	2968,4 (0, 5)
2955 (5)		2955 (4)	2954 (2, 6)
		2933 (2)	
	2920	2917 (4)	2915,4 (1, 5)
2910 (4)		2902 (2)	2902 (3, 6)
2890 (1)			2887 (5, 7)
2865 (5)		2862 (4)	2865 (2, 5)
2850 (2)			2852 (4, 6)
	2830	2829 (5)	2827,8 (1, 4)
2820 (5)			2816 (3, 5)
2800 (2)			2803 (5, 6)
		2795 (5)	2791 (0, 3)
2780 (4)	2785	2776 (4)	2779,9 (2, 4)
2765 (2)			2769 (4, 5)
	2745	2748 (5)	2744,3 (1, 3)
2730 (5)			2734 (3, 4)
2715 (2)			2723 (5, 5)
2700 (4)	2700	2704 (4)	2699,4 (2, 3)
2680 (1)		2690 (2)	2689 (4, 4)
	2665	2666 (4)	2664,8 (1, 2)
2655 (4)			2655,7 (3, 3)
2620 (2)	2620	2625 (3)	2622,2 (2, 2)
2605 (2)			2614 (4, 3)
2590 (3)	2592	2587 (3)	2589,0 (1, 1)
2575 (3)		2583 (2)	2581,1 (3, 2)
2540 (2)	2550	2545 (3)	2548,6 (2, 1)
2510 (1)		2512 (3)	2510,4 (3, 1)
2485 (1)		2480 (3)	2477,7 (2, 0)
		2445 (2)	2442,0 (3, 0)
		2405 (2)	2406 (4, 0)
		2377 (1)	2372 (5, 0)

Zone der (Na + $HgCl_2$)-Flamme sehr ähnlich aussieht. (Siehe darüber H. Beutler und M. Polanyi, ZS. f. Phys. **47**, 379, 1928; V. Kondratjew, ebenda **45**, 67, 1927). Dasselbe Verhalten hat die Leuchtzone der Schwefelflamme auch gegen die Druckänderung. Das Spektrum der Schwefelflamme bleibt, abgesehen von seiner Intensität, die mit zunehmendem Druck rasch zunimmt, n dem Druckintervall 0,01 bis 50 mm Hg unverändert.

ihre von Strutt und Fowler* angegebenen Banden (zweite Spalte) und die von mir ausgemessenen Banden der Schwefelflamme (dritte Spalte) zusammengestellt. Die vierte Spalte enthält die Wellenlängen der dem Molekül S_2 angehörenden Banden [berechnet nach der von Rosen** aufgestellten Kantenformel

$$\nu = 32140 + (424{,}4\, n' - 2{,}7\, n'^2) - (724{,}5\, n'' - 2{,}91\, n''^2)].$$

Eine recht gute Übereinstimmung der Wellenlängen der meisten Banden des Flammenspektrums mit denen des Schwefelspektrums beantwortet ganz eindeutig die Frage nach dem Träger der Banden im Flammenspektrum. Die Zugehörigkeit dieser Banden zum S_2-Molekül wird noch durch die in der Fig. 2 dargestellte Intensitätsverteilung in dem von mir ausgemessenen Teile des Spektrums des brennenden Schwefels bekräftigt.

Die Banden der zweiten völlig im Ultraviolett liegenden Gruppe im Spektrum sowohl der Schwefelkohlenstoff- als auch der Schwefelflamme lassen sich ebensogut interprätieren. Diese Banden sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Die zweite Spalte dieser Tabelle enthält die von Strutt und Fowler (l. c.) im Spektrum von CS_2 sowohl in aktivem Stickstoff als auch im Spektrum des Schwefeldioxyd enthaltenen Entladungsrohres beobachteten Banden, die vierte Spalte die des SO-Spektrums. Die letzten Banden sind zum Teil den Arbeiten von Henri und Wolff*** und von Mecke und Guillery**** entnommen, zum Teil nach der von Henri und Wolff angegebenen Kantenformel $\nu = 39116 + 609\, n' - (1117 n'' - 6 n''^2)$ berechnet. Wie aus der Tabelle 3 zu sehen ist, fallen die meisten Banden der Flammenspektren mit den SO-Banden zusammen. Eine bessere Übereinstimmung konnte man wegen der Ungenauigkeit der Messungen einerseits und wegen der Unsicherheit der Berechnung nach der oben angeführten Formel (die nur ein quadratisches Glied enthält) für große Quantenzahlen andererseits nicht erwarten. Fig. 3 stellt die Intensitätsverteilung der eingeordneten SO-Banden im Spektrum der Schwefelflamme dar. Das gestrichene Gebiet entspricht dem Spektralbereich λ 3100 bis 3400 A, welches eine große Anzahl der Banden enthält und bei geringer Dispersion das scheinbar kontinuierliche Aussehen hat. Diese dicht aneinander liegenden Banden gehören allem Anschein nach zum Teil dem Molekül S_2 und zum Teil dem

---

* Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 105, 1912.

** ZS. f. Phys. **48**, 545, 1928. Die Zahlen in Klammern in der vierten Spalte bedeuten die Schwingungsquantenzahlen (n', n'').

*** Journ. de phys. **10**, 81, 1929.

**** Phys. ZS. **28**, 514, 1927.

SO an. Weiter sind auch die meisten in der Gegend λ 3700 bis 3400 Å liegenden Banden der ersten hier betrachteten Gruppe offenbar dem Molekül SO zuzuschreiben. Das sind nämlich die Banden λ 3680 [SO: 3676,2 (1, 12)], 3642 [SO: 3644 (3, 13)], 3595 [SO: 3598 (2, 12)], 3500 [SO: 3502,1 (0, 10)] und 3415 [SO: 3417 (3, 11)] Å, die keinen Platz im Kantenschema des S_2-Moleküls finden und die Schwefelbanden überdecken.

Das Spektrum der „Phosphoreszenz"-Flamme des Äthers. Als letztes betrachten wir das Spektrum der „Phosphoreszenz"-Flamme des Äthers. Nach Emeléus* besteht dies Spektrum aus einer Anzahl

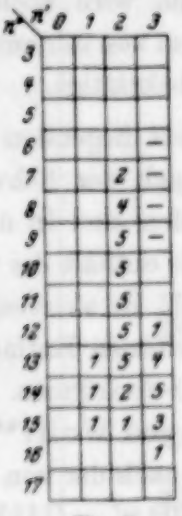


Fig. 2.

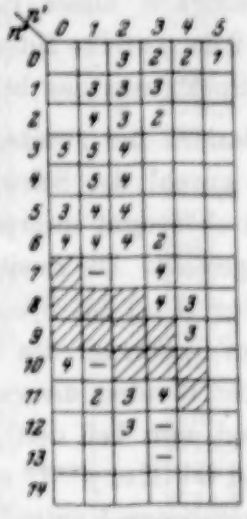


Fig. 3.

von Banden, die in der Gegend λ 5000 bis 3360 Å liegen. Das Spektrum hat nichts Gemeinsames mit dem der gewöhnlichen Ätherflamme (höhere Temperatur). Das letztere enthält bekanntlich nur OH-, CH- und C_2-Banden, die sehr charakteristisch für alle Kohlenwasserstoffflammen sind (vielleicht mit Ausnahme von Methan, dessen Flammenspektrum keine C_2-Banden enthält). Wie Emeléus** behauptet, sind die Spektren der „Phosphoreszenz"-Flammen von Äther, Acetaldehyd, Propaldehyd und Hexan vollkommen identisch. Die Tatsache, daß die Hauptprodukte der Verbrennung dieser Stoffe bei niedriger Temperatur Aldehyde, d. h. Verbindungen von der Zusammensetzung $C_n H_m COH$ sind, gibt einen Fingerzeig zum Aufsuchen des Trägers der Banden. Vergleicht man diese Banden mit denen des einfachsten der Aldehyde, des Formaldehyds, so findet man

* l. c.

** Journ. Chem. Soc. 1929, S. 1733.

einige Züge, welche für die Verwandschaft beider Spektren sprechen. Das Spektrum des Formaldehyds scheint nur in Absorption bekannt zu sein. Es war zunächst von Schou* und später sehr ausführlich von Henri und Schou** untersucht worden. Die letztgenannten Verfasser geben auch das Bandenschema an. Es geht aber auch aus der Arbeit von Schou die Einteilung der Banden in Serien hervor, welche von ihm als $ABCDE \ldots$, $A'B'C'D' \ldots$ usw.-Serien bezeichnet worden waren. Die mittlere Frequenzdifferenz für diese Serien beträgt nun 1150 cm^{-1}. Die Banden der „Phosphoreszenz"-Flammen lassen sich aber ohne weiteres in analoge Serien einordnen (Tabelle 4) mit derselben mittleren Frequenzdifferenz. Eine fast vollkommene Übereinstimmung der Frequenzdifferenzen in beiden Spektren ist natürlich ein Zufall, weil die Frequenzdifferenzen der in verschiedenen Spektralbereichen liegenden Banden eines und desselben Spektrums ja gar nicht gleich zu sein brauchen. Deshalb ist das Zusammenfallen der Frequenzdifferenzen an sich noch kein Beweis für die Identizität beider Spektren. Die Tatsache aber, daß die Emissionsbanden (Flamme) im längerwelligen Spektralbereich liegen als das Absorptionsspektrum (λ 3570 bis 2740 Å), die gleiche Intensitätsverteilung in einzelnen Banden (eine schwach ausgeprägte rote Abschattierung) — insofern es aus den in den Artikeln von Henri und Schou und von Emeléus mitgeteilten Aufnahmen zu ersehen ist — zusammen mit der Möglichkeit, in beiden Spektren die Serien mit der angenähert gleichen mittleren Frequenzdifferenz einzuführen, macht es sehr wahrscheinlich, beide Spektren demselben Träger zuzuschreiben. Diese Vermutung läßt ein Fluoreszenzspektrum des Formaldehyds erwarten, das mit dem Flammenspektrum zusammenfallen soll.

Tabelle 4.

λ Å. .	4930(1)	4675(5)	4425(7)	4210(8)	4040(5)	
λ Å. .	4785(3)	4550(7)	4345(7)	4115(8)	3940(9)	3745(3)
λ Å. .				3840(8)	3670(8)	3520(4) 3385(2)

Dem Schluß möchte ich einige Bemerkungen betreffs der Anregungsart der oben betrachteten Flammenspektren vorausschicken. Es ist von vornherein klar, daß die in verschiedenen Flammen auftretenden Spektren durch die bei den chemischen Umsätzen freiwerdende Energie (welche direkt während der Reaktion oder durch die nachfolgenden Stöße zweiter

* C. R. **186**, 690, 1928.
** ZS. f. Phys. **49**, 774, 1928.

Art dem entsprechenden Träger übermittelt wird) so gut wie durch bloße Temperaturanregung verursacht werden können. Wir kennen ja in der Tat eine große Anzahl von Fällen der reinen Temperaturanregung verschiedener Spektren (Linien- und Bandenspektren)*. Andererseits liefern alle verdünnten, bei relativ niedriger Temperatur auftretenden Flammen Spektren**, die mit der Temperaturanregung sicher gar nichts zu tun haben. Die in vorliegender Arbeit diskutierten Spektren sind zweifellos auch durch „chemische" Anregung verursacht. Dafür spricht die Intensitätsverteilung in diesen Spektren, wie auch die niedrige Temperatur der entsprechenden Flammen.

So ist z. B. die Anregungsenergie im Falle des CO_2-Spektrums offenbar durch die Reaktion $CO + O \rightarrow CO_2$ geliefert, welche exotherm mit der Wärmetönung von ungefähr 130 kcal vor sich geht. Dieser Energiebetrag reicht vollkommen aus, um das Auftreten aller in der Kohlenoxydflamme beobachteten Spektren zu erklären. Was die Reaktion $CO + O \rightarrow CO_2$ selbst betrifft, so scheint für die Notwendigkeit der Einführung der Sauerstoffatome eine Anzahl der Tatsachen zu sprechen. Erstens ist das Vorhandensein der O-Atome bei der photochemischen CO_2-Bildung (aus reinen CO und O_2) so gut wie bewiesen***. Zweitens hängt der Verlauf der homogenen Kohlenoxydverbrennung stark von der Natur der Wände des Reaktionsgefäßes ab****, was sehr charakteristisch für alle Atomreaktionen ist. In diesem Zusammenhang sei hier noch auf die Untersuchungen der $(CO + O_3)$-Reaktion von Trautz und Seidel† hingewiesen, aus denen folgender Reaktionsmechanismus zu entnehmen ist:

$$CO + O_3 = CO \cdot O_3,$$
$$CO \cdot O_3 \rightarrow CO_2 + O_2.$$

---

* Siehe z. B. Ch. deWatteville, Phil. Trans. **204**, 139, 1904; H. Auerbach, ZS. f. wiss. Photogr. **7**, 30, 1909 und insbesondere A. King, Astrophys. Journ. **21**, 236, 1905. Aus den neuesten Arbeiten möchte ich hier auf das von B. Rosen (ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927) bei den besonders sauberen Bedingungen (welche keinen Zweifel an der reinen Temperaturanregung lassen) erhaltene Schwefebandenspektrum und auf die von A. Leipunsky und Verfasser (ZS. f. Phys. **50**, 366, 1928; **56**, 353, 1929) erhaltenen Halogenspektren hinweisen.

** H. Beutler und M. Polanyi, l. c. und andere Arbeiten; K. Ljalikow und A. Terenin, ZS. f. Phys. **40**, 107, 1926.

*** Siehe z. B. H. Tramm, ZS. f. phys. Chem. **105**, 356, 1923; R. Gerke, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 2671, 1927; A. Klemens und F. Patat, Naturwissensch. **18**, 281, 1930.

**** V. Cosslett und W. Garner, Trans. Farad. Soc. **26**, 190, 1930.

† l. c.

Ersetzt man hier O_3 durch O, so erhält man den Mechanismus der CO_2-Bildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff, den ich vorläufig durch folgendes Schema darstellen möchte:

$$CO + O = CO_2^* \ (+ 130 \text{ kcal}), \tag{1}$$

$$CO_2^* + O_2 = CO_2 + O + O \ (+ 5 \text{ kcal}), \tag{2}$$

$$CO + O = CO_2^* \text{ usw.}$$

$$CO_2^* \rightarrow CO_2', \tag{3}$$

$$CO_2' = CO_2 + h\nu. \tag{4}$$

Dies Schema ermöglicht einen Kettenverlauf der Reaktion auch dann, wenn Wasser oder Wasserstoff nicht vorhanden ist, was mit dem Experiment im Einklang zu sein scheint: unlängst haben nämlich Cosslett und Garner (l. c.) gezeigt, daß die Feuchtigkeit fast keine Wirkung auf die untere Grenze der Entzündung des $(CO + O_2)$-Gemisches ausübt. Einige weitere Schlüsse über den Mechanismus der Flammenvorgänge sollen an einer anderen Stelle behandelt werden.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut, 9. Mai 1930.

Die Molekülabsorption des Chlors, Broms, Jodchlorids und Jodbromids im äußersten Ultraviolett.

(Erste Mitteilung.)

Von **H. Cordes** und **H. Sponer** in Göttingen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1930.)

Es werden die Absorptionsspektren von Chlor, Brom, Jodchlorid und Jodbromid von 3000 bis 1560 Å untersucht. Chlor- und Bromdampf besitzen nur kontinuierliche Absorption, im Jodchlorid und Jodbromid werden außerdem diskrete Banden beobachtet. Im Brom gefundene Banden werden dem Bromchlorid zugeschrieben. Es wird das Verhalten der Banden bei Druckänderung studiert. Die möglichen Deutungen werden diskutiert. Für die Entstehung der im äußersten Ultraviolett auftretenden Kontinua wird ein Übergang von der Potentialkurve des Grundzustandes in eine Abstoßungskurve eines angeregten Zustandes wahrscheinlich gemacht. Das Grundschwingungsquant ist im Jodbromid etwa 270 cm^{-1} und im Bromchlorid etwa 435 cm^{-1}. Die Dissoziationsarbeit des Jodbromids wird zu $1{,}8 \pm 0{,}1$ Volt ($41{,}4 \pm 2{,}3$ kcal) angegeben. Auf die Bedeutung der Ergebnisse für die Photochemie wird hingewiesen.

Einleitung.

Vor einiger Zeit wurde die Molekülabsorption des Jods im Vakuumultraviolett untersucht*. Dabei wurden drei verschiedene Absorptionsgebiete gefunden: zwischen 1950 und 1780 Å eine lange Reihe von Banden mit kleinem Abstand, um 1750 Å einige weiter getrennte Banden und zwischen 1600 und 1500 Å eine Reihe von Banden, die nicht ausgemessen werden konnten, da sie in das Viellinienspektrum des Wasserstoffs fielen. (Als Lichtquelle war eine Wasserstofflampe benutzt worden.) Da die Einordnung der Jodbanden zu keinen eindeutigen Ergebnissen geführt hat, wurde nun die Molekülabsorption in den übrigen Halogenen untersucht, um eventuell durch Vergleich zu einem einheitlichen Bild für die Halogene gelangen zu können. Außerdem schien es uns mit Rücksicht auf photochemische Reaktionen, in denen Chlor und Brom eine Rolle spielen, interessant zu untersuchen, in welcher Spektralgegend weitere Elektronensprünge der genannten Moleküle vorhanden sind, und ob diese mit einer unmittelbaren Dissoziation durch Licht verbunden sind, wie es für das im Sichtbaren gelegene Absorptionssystem** bewiesen ist. Dort liegen die Verhältnisse so, daß das Maximum der Absorption bei Jod etwa 400 Å von der Konvergenzstelle entfernt im Kontinuum liegt, bei Brom 900 Å

* H. Sponer und W. W. Watson, ZS. f. Phys. **56**, 184, 1929.

** H. Kuhn, ebenda **39**, 77, 1926.

und bei Chlor 1400 Å. Das bedeutet, daß z. B. im Chlormolekül die mit der Lichtanregung verbundene Übertragung von Schwingungsenergie so groß ist, daß das ruhende Molekül mit größter Wahrscheinlichkeit in zwei mit erheblicher kinetischer Energie auseinanderfahrende Atome übergeht. Es ist nun die Frage, ob bei photochemischen Reaktionen, die durch ultraviolettes Licht ausgelöst werden, mit Chlor als Partner die primäre Reaktion in einer Dissoziation des Chlormoleküls in der eben besprochenen Weise besteht oder ob ein weiterer Elektronensprung auftritt, der zu einem angeregten Molekül führt. Wir haben nun die Absorption von Chlor, Brom, Jodchlorid und Jodbromid vom Sichtbaren bis in das Gebiet des ultravioletten Viellinienspektrums des Wasserstoffs untersucht. Leider war auch in dieser Untersuchung eine sichere Deutung der erhaltenen Spektren nicht möglich, da die Dispersion des Spektrographen nicht ausreichte. Es sollen darum bei den untersuchten und noch kürzeren Wellenlängen die Spektren mit dem auf größere Dispersion umgebauten Spektrographen noch einmal aufgenommen werden. Inzwischen möge aber über die bisher ausgeführten Versuche und die erhaltenen Ergebnisse berichtet werden.

Apparatur und Methode.

Es wurde nach derselben Methode gearbeitet, wie sie in der Arbeit von Sponer und Watson* benutzt wurde. Für Untersuchungen im Vakuumgebiet diente die dort beschriebene Apparatur. Für den Spektralbereich vom Sichtbaren bis 2100 Å wurde der mittlere Hilger-Quarzspektrograph (Type E_2) verwandt, von 2500 bis 1900 Å ein früher in der Institutswerkstatt gebauter kleiner Quarzspektrograph. Die Dispersion der Spektralapparate ist: Vakuumflußspatspektrograph 9 Å pro Millimeter bei 1700 Å, Hilger-Quarzspektrograph 6,7 Å pro Millimeter bei 2300 Å, kleiner Quarzspektrograph 17 Å pro Millimeter bei 1900 Å. Eine Wasserstofflampe und der Kohlebogen wurden als kontinuierliche Lichtquellen benutzt. Als Vergleichsspektrum diente für die Vakuumversuche eine Entladung in Luft, die besonders stark CO-Banden und N-Atomlinien zeigt. Für die Versuche in Luft wurde eine Quarzquecksilberlampe und ein Cu-Bogen zum Vergleich benutzt. Das verwandte Absorptionsgefäß von 165 mm Länge und 28 mm Durchmesser bestand aus Quarz mit aufgeschmolzenen planparallel geschliffenen Fenstern.

Die Darstellung der Gase geschah auf folgende Weise: Chlor wurde aus Goldtrichlorid durch Erhitzen im Vakuum erhalten und fraktioniert

* H. Sponer und W. W. Watson, l. c.

in das Ansatzrohr des Absorptionsgefäßes eindestilliert. Die Apparatur wurde vor den Messungen sorgfältig gereinigt, um Verunreinigungen fernzuhalten. Brom wurde durch mehrfache fraktionierte Destillation und Kondensation aus käuflichem Brom gewonnen. Chlor und Jod ließen sich analytisch nicht nachweisen. Jodchlorid und Jodbromid wurden aus Kahlbaumpräparaten in gleicher Weise erhalten. Die Untersuchung der Gase geschah zwischen folgenden Druck- bzw. Temperaturbereichen:

Chlor, 44 mm bis 1,2 Atm. entsprechend	— 86	bis	— 31° C
Brom, 0,08 mm bis etwa 1,6 Atm. entsprechend . . .	— 76,5	„	+ 75° C
Jodchlorid	— 77,5	„	+ 90° C *
Jodbromid	— 54	„	+ 75° C

Ergebnisse.

1. Chlor. Von 44 mm bis etwa 90 mm Druck ist zwischen 1560 und 3000 Å keinerlei Absorption zu bemerken. Dann breitet sich eine offenbar kontinuierliche Absorption von kurzen Wellenlängen (< 1560 Å) kommend aus, die bei 350 mm Druck bis etwa 1800 Å und bei 560 mm bis etwa 1900 Å reicht. Bei weiterer Drucksteigerung bis zu 1,2 Atm. rückt die Absorption nicht weiter nach langen Wellen vor. Bei diesen Drucken reicht das Kontinuum, das zu den von Kuhn** beobachteten sichtbaren Chlorbanden gehört, bis etwa 2550 Å. Es ist nirgends eine diskontinuierliche Absorption zu entdecken.

Eine Absorption über ein so ausgedehntes Wellenlängengebiet muß einer Dissoziation entsprechen, bei der die beiden Atome mit hoher kinetischer Energie auseinanderfahren können. Nimmt man ganz roh 1560 Å als Maximum der Absorption an, so entspricht das einem Energiebetrag von 7,9 Volt. Da die Dissoziationsarbeit des Chlormoleküls 2,5 Volt beträgt, bleiben für Anregung und kinetische Energie der beiden Chloratome 5,4 Volt übrig. Folgende Überlegungen machen es wahrscheinlich, daß es sich bei dieser Absorption um einen Übergang vom Grundzustand in eine Potentialkurve*** eines angeregten Zustandes handelt, die eine reine Abstoßungskurve darstellt. Solche Abstoßungskurven ohne Potentialminimum sind erstmalig von Heitler und London**** diskutiert worden. Wenn es nämlich eine gewöhnliche Potentialkurve wäre, so müßte das Potentialminimum

---

* Da bei JCl und JBr nur sehr unsichere Schätzungen der Dampfdrucke möglich sind, möchten wir uns mit den Temperaturangaben begnügen.

** H. Kuhn, l. c.

*** Für die Betrachtung von Potentialkurven siehe J. Franck, Trans. Farad. Soc. **21**, III, 1925; ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.

**** W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

sehr weit nach großen Kernabständen gegenüber der Kurve des Grundzustandes verschoben sein, entsprechend der großen Auflockerung der Bindung, und die Absorption müßte in den Abstoßungsteil der Kurve erfolgen. Fragt man sich, zu welchen Dissoziationsprodukten die Trennung in diesem Molekülzustand führen könnte, so bleiben nur zwei Chloratome im metastabilen $2\,^2P_{1/2}$-Zustand übrig. Eine Dissoziation in ein normales Chloratom und ein solches im ^4P-Zustand kann nämlich erst von 1088 Å ab auftreten. Über die Möglichkeit einer Absorption in einen Zustand, der zu zwei angeregten Chloratomen führt, weiß man nichts, da man über seine Multiplizität nichts aussagen kann. Wohl aber ist durchaus der Übergang durch Absorption in eine Abstoßungskurve zu erwarten, die zu dem angeregten Zustand der von Kuhn* beobachteten sichtbaren Chlorbanden gehört. Vermutlich ist auch die Absorption in Zustände, die bei der Dissoziation in ein angeregtes und ein normales Atom führen, wahrscheinlicher, als wenn zwei angeregte Atome entstehen. Ein Übergang in eine Abstoßungskurve ist in Emission bisher im Wasserstoff bekannt. Winans und Stückelberg deuten das ultraviolette Wasserstoffkontinuum durch Übergänge von einem angeregten Zustand in eine Abstoßungskurve eines tiefer gelegenen Zustandes (tiefster Zustand des Triplettsystems)**. Herzberg und Scheibe*** nehmen an, daß bei den Methylhalogeniden in Absorption beobachtete Kontinua durch Übergänge in Abstoßungskurven verursacht sind. Aus den oben erwähnten Gründen scheint uns für unseren Fall die gleiche Deutung ziemlich sicher. Wir beabsichtigen, in einer weiteren Arbeit das Wellenlängengebiet von 1300 bis 1560 Å und den bisher aufgenommenen Bereich mit größerer Dispersion zu untersuchen.

2. Brom. Bei 0,08 mm ist bis 1580 Å eine von kurzen Wellenlängen kommende kontinuierliche Absorption zu bemerken. Außerdem liegen bei 1657, 1671 und 1685 Å diffuse Banden, die sehr schlecht auszumessen waren. Bei 1,1 mm erscheint auf der langwelligen Seite eine vierte Bande von der Wellenlänge 1697 Å. Soweit erkenntlich, sind die Banden nach Violett abschattiert. Die kontinuierliche Absorption reicht dabei bis zur gleichen Stelle wie bei tiefen Drucken. Mit höher werdendem Druck rückt das Kontinuum nach langen Wellen vor und verdeckt schließlich die Banden, z. B. reicht es bei 3,2 mm bis 1790 Å. Dann steigt die Absorption rasch an, bis sie schließlich bei 1,6 Atm. bis 2700 Å vorgedrungen ist.

---

* H. Kuhn, l. c.

** J. G. Winans und E. C. G. Stückelberg, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 876, 1928.

*** G. Herzberg und G. Scheibe, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 390, 1930.

Für das Kontinuum möchten wir dieselbe Deutung annehmen wie für die entsprechende kontinuierliche Absorption im Chlor, d. h. es sollte einem Übergang in eine Abstoßungskurve entsprechen. Wir vermuten auch hier eine Dissoziation des Brommoleküls in ein normales und ein Bromatom im $2\,^2P_{1/2}$-Zustand. Von den diskreten Banden glauben wir nicht, daß sie wirklich dem Brommolekül angehören. Die Frequenzdifferenzen der drei bei tiefen Drucken beobachteten Banden sind etwa 495 cm^{-1}, der Abstand zwischen der dritten und der bei höheren Drucken hinzukommenden vierten Bande ist 435 cm^{-1}. Wir glauben, daß diese Bande vom ersten Schwingungsquant des Grundzustandes ausgeht. Ein Vergleich mit den bei Jodchlorid und Jodbromid gefundenen Ergebnissen spricht für diese Annahme. Da das Grundschwingungsquant des Broms jedoch 325 cm^{-1} ist, können unsere Banden nicht dem Brom angehören. Wir nehmen an, daß es Bromchloridbanden sind, da das Brom nicht absolut chlorfrei herzustellen ist. Da Bromchlorid nicht darstellbar ist, wurden Versuche gemacht, bei denen Chlor dem Brom zugesetzt wurde, um eventuell weitere Banden zu erhalten, doch störten hierbei die bei den verwandten Drucken bereits merklichen Kontinua von Chlor und Brom. Wenn unsere Deutung richtig ist, ist damit die Existenz des Bromchloridmoleküls nachgewiesen.

Wir nehmen nach unseren Aufnahmen also an, daß das Grundschwingungsquant des BrCl etwa 435 cm^{-1} ist und daß unsere Absorption nach einem angeregten Zustand mit dem Schwingungsquant 495 cm^{-1} führt. Das entspricht einem Übergang mit geringer Verfestigung der Bindung im Molekül.

3. Jodchlorid. Jodchlorid wurde untersucht mit dem Hilger-Quarzspektrographen Type E_2 bis 2100 Å, mit einem kleinen Quarzspektrographen (mit Quarzflußspatoptik) bis 1850 Å und mit dem Vakuumflußspatspektrographen bis 1560 Å.

Auf den Aufnahmen mit den beiden Quarzspektrographen zeigt sich mit zunehmendem Dampfdruck die Entwicklung eines kontinuierlichen Spektrums zwischen 2500 und 2300 Å, das sich nach beiden Seiten allmählich verbreitert und bei einer Temperatur von 40° C des Ansatzröhrchens auf der kurzwelligen Seite bis etwa 2200 Å, auf der langwelligen Seite bis etwa 2650 Å reicht. Bei 45° C ist es bereits mit dem von kurzen Wellenlängen kommenden Absorptionsgebiet, über das nachher noch gesprochen wird, verschmolzen; auf der langwelligen Seite reicht es bis etwa 2700 Å. Wir haben mit dem kleinen Quarzapparat bei 10, 20 und 25° C gemachte Aufnahmen ausphotometriert und das Maximum der Absorption bei etwa 2400 Å festgestellt. Da das Chlor in diesem Bereich durchlässig ist und das

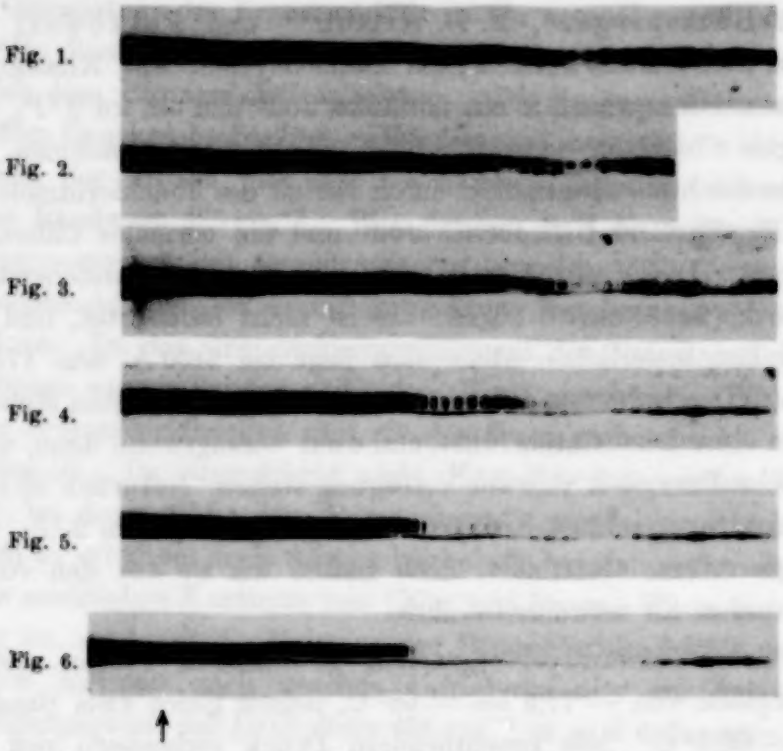
Jod unter den benutzten Bedingungen hier ebenfalls noch nicht absorbiert, kann das Kontinuum nicht einem dieser Moleküle zugeschrieben werden. Es handelt sich somit um ein Kontinuum des JCl. In Analogie zu dem von Gibson und Ramsperger*, E. D. Wilson** und Patkowski und Curtis*** im Sichtbaren untersuchten Bandensystem mit Kontinuum, das einem Dissoziationsprozeß in ein normales Jod- und ein im $2\,^2P_{1/2}$-Zustand angeregtes Chloratom entspricht****, möchten wir annehmen, daß das von uns beobachtete Kontinuum durch Zerfall des Jodchloridmoleküls in ein im $2\,^2P_{1/2}$-Zustand befindliches Jod- und ein normales Chloratom zustande kommt. Die Konvergenzgrenze des zugehörigen Bandensystems sollte bei 4140 Å (24154 cm^{-1}) liegen. Sie ist nicht beobachtet, und das Maximum der kontinuierlichen Absorption liegt bei 2400 Å, also 1740 Å davon entfernt. Das bedeutet, daß die Lichtabsorption in diesem Molekülzustand nur zu einer Dissoziation führt, und zwar vorzugsweise dann, wenn für die kinetische Energie 2 Volt zur Verfügung stehen. Natürlich ist auch die Deutung nicht ausgeschlossen, daß die Zerlegung in zwei im $2\,^2P_{1/2}$-Zustand angeregte Atome stattfindet, doch halten wir sie aus den vorher erwähnten Gründen für unwahrscheinlich.

Die mit dem Vakuumspektrographen gewonnenen Platten zeigen keinerlei Absorption von — 77,5 bis — 68° C, jedoch gleich zwei Bandensysteme bei — 66,5° C. Mit zunehmendem Druck verbreitern sich die Banden, am roten Ende treten neue hinzu und außerdem entwickelt sich ein neues System auf der kurzwelligen Seite. Fig. 1 und 2 zeigen die Banden bei — 66,5 und — 53,5° C. Von — 51° C ab tritt das dritte System hinzu. Fig. 3 gibt die Verhältnisse bei — 43,5° C wieder. Mit zunehmendem Druck wächst eine von kurzen Wellenlängen vorrückende kontinuierliche Absorption rasch an und bei — 30,5° C ist nur mehr das langwellige System übrig (s. Fig. 4)†. Bei — 19,5° C sieht das Bild wie in Fig. 5 und bei — 4° C wie in Fig. 6 aus. Auf dieser Aufnahme ist übrigens eine Andeutung des vorhin besprochenen Kontinuums zu sehen (mit Pfeil gekennzeichnet). In der folgenden Tabelle sind die Wellenlängen der abgebildeten Banden zusammengestellt. Bei der Ausmessung wurde insbesondere eine Platte verwandt, die mehrere Köpfe in den einzelnen Banden erkennen ließ. Einige davon

---

* G. E. Gibson und H. C. Ramsperger, Phys. Rev. **30**, 598, 1927.
** E. D. Wilson, ebenda **32**, 611, 1928.
*** J. Patkowski und W. E. Curtis, Trans. Farad. Soc. **25**, 1929.
**** G. E. Gibson, ZS. f. Phys. **50**, 692, 1928.
† Die am langwelligen Ende der kontinuierlichen Absorption erscheinenden Banden gehören dem Jod an.

konnten ausgemessen werden, doch teilweise mit geringer Genauigkeit. Im allgemeinen schätzen wir die Genauigkeit auf $\pm 0{,}5$ Å; Banden, die



auf $\pm$ 1 Å sicher sind, sind mit einem Kreuz bezeichnet. Das dritte System fällt ins Viellinienspektrum und ist daher nicht genau auszumessen. In einer späteren Arbeit soll darauf ausführlich zurückgekommen werden.

Tabelle 1.

Erstes System			Zweites System		
λ	ν	$n'' - n'$	λ	ν	$\Delta\nu$
1910,7	52 337	3 — 0	1729,9	57 807	
1896,8	52 720	2 — 0	1718,6	58 187	380
1883,0	53 107	1 — 0	1705,6	58 630	443
1869,7	53 485	0 — 0	1693,1	59 063	433
1868,2+	53 527	1 — 1	1681,2	59 481	418
1854,4	53 926	0 — 1	1669,9	59 884	403
1839,6	54 360	0 — 2			
1838,2+	54 401	1 — 3			
1825,5	54 779	0 — 3			
1824,3	54 816	1 — 4			
1812,0+	55 188	0 — 4			
1810,7+	55 227	1 — 5			
1798,6	55 599	0 — 5			
1797,2	55 642	1 — 6			
1796,1	55 676	2 — 7			

Aus dem Verhalten der Banden bei Drucksteigerung und den gefundenen Frequenzdifferenzen wurde auf die in der Tabelle angegebenen Quantenübergänge geschlossen. Dabei ist die absolute Numerierung der Schwingungsquanten für den angeregten Zustand (n') nicht sicher, sie wurde von 0 ab gewählt. Es bestimmte uns zu dieser Zählung der Umstand, daß bei Drucksteigerung wohl Schwingungsniveaus des Normalzustandes sich bemerkbar machen, nicht aber tiefere im angeregten Zustand, als bereits bei tiefen Drucken vorhanden sind. Die für den angeregten Zustand sich ergebenden Schwingungsfrequenzdifferenzen sind: 438, 432, 419, 413, 411, 415 cm^{-1}. Für das zweite System ergeben sich die Differenzen 443, 433, 418, 403 cm^{-1}. Obgleich eine lineare Extrapolation der Konvergenzgrenze aus einer solchen Reihe höchst unsicher ist, läßt sie im allgemeinen doch die Bestimmung von Grenzwerten zu. Es ergeben sich für das erste System Werte zwischen 62000 und 65000 cm^{-1} (Elektronensprung mitgerechnet), entsprechend 7,7 und 8,0 Volt. Bei Überlegung der möglichen Dissoziationsvorgänge ergibt sich, daß zu einer Trennung in ein im $^4P_{3/2}$-Zustand angeregtes Jodatom und ein normales Chloratom die Energie nicht ausreicht, die Anregung zweier metastabiler Niveaus $2\,^2P_{1/2}$ ausgeschlossen und eine Dissoziation in ein positives Jodion und ein negatives Chlorion zum mindesten sehr zweifelhaft ist. Zwar gibt die lineare Extrapolation hierfür den richtigen Wert, aber sie ist wohl kaum als zulässig zu betrachten. Wir möchten aus diesem Grunde die Frage nach der Deutung offen lassen, bis Messungen mit größerer Dispersion eine zuverlässigere Extrapolation gestatten. Aus der Übereinstimmung der Frequenzdifferenzen und aus dem gleichzeitigen Erscheinen der Banden ist auf einen engen Zusammenhang der beiden Systeme zu schließen.

Es möge noch erwähnt werden, daß die Verbreiterung der Banden mit zunehmenden Drucken nicht nur verursacht wird durch Übergänge von höheren Schwingungs- und Rotationsniveaus des Grundzustandes aus, sondern auch dadurch, daß die Banden des schwächeren Chlorisotops erkennbar werden.

Für das von kurzen Wellenlängen kommende Kontinuum würde eine analoge Deutung wie im Chlor und Brom in Frage kommen.

4. Jodbromid. Jodbromid wurde ebenfalls mit den drei beschriebenen Spektrographen untersucht. Ein Kontinuum, das demjenigen von Jodchlorid zwischen 2500 und 2300 Å entspricht, wurde nicht beobachtet.

Eine Reihe von Aufnahmen mit dem Vakuumspektrographen zeigte die Entwicklung von Bandensystemen, die ganz denjenigen im Jodchlorid entsprechen. Bei — 54° C war keinerlei Absorption zu bemerken, bei — 50° C

erscheinen vier Banden zwischen 1782 und 1755 Å und zwei bei 1935 und 1923 Å, und bei -42^{0} C sind zwei verschiedene Bandensysteme gut erkennbar. Bei -35^{0} C reicht eine von kurzen Wellenlängen kommende kontinuierliche Absorption bereits bis in das kurzwellige System hinein und bei $+20^{0}$ C hat diese auch das langwellige System erreicht, wie Fig. 7 zeigt. Bei $+22^{0}$ C reicht sie bis 1950 Å. Die Wellenlängen der Banden

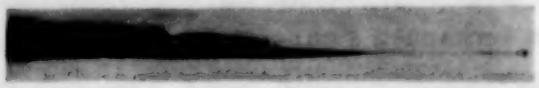


Fig. 7.

sind in Tabelle 2 angegeben, doch ist hier die Genauigkeit durchweg nicht größer als ± 1 Å. Bei einigen Banden sind doppelte Köpfe zu erkennen, sie konnten aber nicht ausgemessen werden.

Tabelle 2.

Erstes System			Zweites System		
λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$
1974,9	50 635	279	1790,3	55 857	253
1964,1	50 914	268	1782,2	56 110	269
1953,8	51 182	250	1773,7	56 379	297
1944,3	51 432	309	1764,4	56 676	298
1934,6	51 690	308	1755,2	56 974	300
1923,1	51 999	319	1746,0	57 274	306
1911,8	52 307	301	1736,7	57 580	
1900,2	52 626	304			
1889,4	52 924	307			
1878,6	53 231				

Aus diesen Bandenreihen auf Quantenübergänge schließen zu wollen, erscheint uns verfrüht. Mit Sicherheit glauben wir nur in Analogie zum Jodchlorid sagen zu können, daß das Schwingungsquantum des Normalzustandes im Jodbromid etwa 270 cm^{-1} ist.

Nun erhalten Loomis und Allen* im JBr = Dampf bei Anregung mit $\lambda = 1849$ Å einen Fluoreszenzbandenzug, der von 1850,2 Å an nach langen Wellen läuft. Bei höheren Quantenzahlen gehen die Banden in ein immer komplizierter werdendes Liniengewirr über, doch konnten die ungeraden Terme deutlich bis $n = 43$ verfolgt werden. Von 2500 Å ab sind nur noch eine Reihe diffuser Banden zu beobachten, bei denen Bandenköpfe nicht erkennbar sind. Die Verfasser weisen bereits auf die große Ähnlichkeit ihrer Beobachtungen am Jodbromid mit denen Oldenbergs**

* F. W. Loomis und A. J. Allen, Phys. Rev. **33**, 639, 1929.
** W. Oldenberg, ZS. f. Phys. **18**, 1, 1923.

am Jod hin, der an die von McLennan* gefundenen diffusen Banden einen nach kurzen Wellen sich anschließenden Resonanzlinienzug beobachtet hat. Oldenberg gibt an, daß das Liniengewirr oberhalb 2040 Å einsetzt, und die diffusen Banden erscheinen nach den Untersuchungen von Loomis und Allen bei 2400 Å. Daß dieser Resonanzlinienzug durch Übergänge nach dem Grundzustand entsteht, ist durch die Größe der Frequenzdifferenzen sichergestellt. Für die Banden im Jodbromid geben Loomis und Allen eine Formel an mit der Schwingungsfrequenzdifferenz 276,2 cm^{-1}. Da wir aus der Analogie zum Jodchlorid geschlossen haben, daß das Schwingungsquantum des Grundzustandes etwa 270 cm^{-1} beträgt, ist es sicher, daß es sich auch bei Loomis und Allen um Übergänge zum Grundzustand handelt. Da 43 Glieder beobachtet sind mit linear abnehmender Schwingungsfrequenzdifferenz, ist eine Extrapolation der Dissoziationsarbeit berechtigt. Es ergibt sich daraus $D = 1{,}84$ Volt (42,4 kcal), ein Wert, der in üblicher Weise als obere Grenze anzusprechen ist.

Auch aus bekannten spektroskopisch bestimmten Wärmetönungen ist eine Abschätzung der Dissoziationsenergie des JBr möglich. Die Bildungswärmen von Jod** und Brom*** aus den freien Atomen sind mit spektroskopischer Genauigkeit bekannt, und die Wärmetönung der Reaktion $J_2 + Br_2 = 2\,JBr$ kann man hinreichend genau angeben. Es ist nämlich die Wärmetönung der Reaktion $J_2 + Cl_2 = 2\,JCl$ gleich 1,5 kcal (aus den spektroskopisch bestimmten Bildungswärmen von J_2, Cl_2**** und JCl†), und es ist sicher, daß die entsprechende Reaktionswärme von $J_2 + Br_2$ kleiner ist. Nimmt man daher als obere Grenze 1,5 kcal an, so ergibt sich für die Dissoziationsenergie des JBr ein Wert von 1,78 Volt (41,2 kcal) in guter Übereinstimmung mit dem aus der Extrapolation der Konvergenz bestimmten Wert.

Zum Schluß sei bemerkt, daß das kontinuierliche Spektrum des JBr in gleicher Weise gedeutet werden kann wie bei den vorstehenden Halogenen.

Bemerkungen zur Photochemie.

Die vorliegenden Ergebnisse stellen sicher, daß bei den Halogenen im ganzen photochemisch wirksamen und untersuchten Spektralbereich,

---

* J. McLennan, Proc. Roy. Soc. London (A) **88**, 289, 1913; **91**, 23, 1914.
** G. E. Gibson und W. Heitler, ZS. f. Phys. **49**, 465, 1928.
*** H. Kuhn, l. c.
**** H. Kuhn, l. c., korrigierter Wert siehe A. Elliott, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 638, 1930.
† G. E. Gibson und H. C. Ramsperger, l. c.

von der Konvergenzstelle der sichtbaren Banden nach kurzen Wellenlängen bis zur Durchlässigkeitsgrenze des Quarzes der Primärprozeß die Dissoziation in einem Elementarakt ist. Der Unterschied bei Bestrahlung mit kurzen Wellen gegenüber längeren besteht lediglich darin, daß bei der primären Dissoziation die Partner eine hohe kinetische Energie erhalten.

Wir danken dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Stipendiums für den einen von uns und ferner der Helmholtzgesellschaft für die Bewilligung von Mitteln zur Unterstützung der Arbeit.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, im Mai 1930.

Unterschiede in der Intensität der Röntgenstrahlenreflexion an den beiden 111-Flächen der Zinkblende.

Von **D. Coster, K. S. Knol** und **J. A. Prins** in Groningen.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1930.)

In § 1 wird gezeigt, daß — falls man zwei Linien beiderseits der Zink-*K*-Kante miteinander vergleicht — man einen meßbaren Unterschied in deren Intensitätsverhältnis für Reflexionen an den beiden verschiedenen 111-Flächen der Zinkblende erwarten kann. Dieser Unterschied hängt zusammen mit dem polaren Charakter der ZnS und wird verursacht durch die Tatsache, daß die Phasendifferenz zwischen Primärwelle und Streuwelle für Streuung an Zink anders ist als für Streuung an Schwefel. In § 2 werden Meßresultate gebracht, welche den in § 1 erwähnten Effekt sicherstellen. Den ZnS-Kristall kann man sich aufgebaut denken aus Doppelschichten in der 111-Richtung, bestehend aus je einer Zn-Netzebene und einer S-Netzebene in einer Distanz von einem Viertel der Gitterkonstante. Es wird nun an natürlichen Kristallflächen gezeigt, daß die glänzende, gut entwickelte 111-Fläche die S-Atome der Doppelschichten außen hat, während die matte, weniger gut entwickelte Fläche die Zn-Atome außen hat. In § 3 werden die Resultate piezoelektrischer Untersuchungen gegeben. Bei Druck senkrecht zu den 111-Flächen wird die glänzende Fläche (Schwefel außen) positiv. In § 4 wird das Zahlenmaterial von § 2 eingehend diskutiert. Es zeigt sich, daß es nötig ist anzunehmen, daß nicht nur die Amplitude, sondern auch die Phase der von Atomen gestreuten Röntgenwellen eine Funktion des Ablenkungswinkels sei. Es wird die Abhängigkeit der Phase bei Streuung an Zink von Linien in der Nähe der Zink-*K*-Kante abgeschätzt. Diese Abschätzung wird in qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden.

§ 1. Einleitung. Gelegentlich einer näheren Diskussion über die Gültigkeit des Friedelschen Satzes von der Symmetrie der Röntgeninterferenzen hat schon Ewald* die Behauptung ausgesprochen, daß dieser Satz nicht mehr zu gelten braucht, wenn man die individuellen Phasenunterschiede zwischen den an den verschiedenen Atomsorten gestreuten Sekundärwellen mit der Primärwelle in Betracht zieht.

Diese Phasenunterschiede lassen sich nun für eine bestimmte Atomart in halbklassischer Weise leicht abschätzen. Wenn n der (im allgemeinen komplexe) Brechungsquotient einer nur aus der betrachteten Atomart aufgebauten Substanz ist, E die elektrische Feldstärke, D die dielektrische

* P. P. Ewald und C. Hermann, ZS. f. Krist. **65**, 251, 1927. Ein „Beweis", den Ewald anfänglich für die Richtigkeit des Friedelschen Satzes gegeben hat (Physica **5**, 363, 1925), wurde später von ihm, durch eine Bemerkung der Herren N. H. Kolkmeyer, A. Karssen und J. M. Bijvoet dazu veranlaßt, widerrufen (Physica **6**, 336, 1926).

Verschiebung, P die elektrische Polarisation darstellt, so gilt die bekannte Beziehung:

$$n^2 = D/E = 1 + 4\pi P/E$$

oder

$$n^2 - 1 = 4\pi P/E. \tag{1}$$

Wir können nun ganz allgemein schreiben:

$$n = 1 - \alpha - i\beta, \tag{2}$$

wo α und β im Röntgengebiet positive Größen klein gegen Eins sind, β ist der Absorptionskoeffizient auf eine Strecke $\lambda/4\pi$, $1-\alpha$ ist der (reelle) Brechungsquotient, der im Röntgengebiet bekanntlich kleiner als Eins ist. Aus (1) und (2) läßt sich folgern:

$$4\pi P = -2(\alpha + i\beta)E. \tag{3}$$

Die Phase der gestreuten Welle wird von der Phase der Polarisation bestimmt, der relative Phasenunterschied zwischen Streuwelle und Primärwelle wird also gemessen durch arc tg β/α. Es läßt sich leicht abschätzen, daß die Größe β/α im allgemeinen nicht mehr als einige Hundertstel beträgt. Wenn man aber mit der Wellenlänge der gestreuten Welle eine Absorptionskante eines streuenden Elementes in der Richtung nach kurzen Wellen passiert, wird — abgesehen von der unmittelbaren Nähe der Kante — die Größe α sich wenig ändern, während die Größe β einen Sprung erfährt, welche z. B. bei der K-Kante etwa einen Faktor 8 beträgt. Man hat also die größte Wahrscheinlichkeit, einen Einfluß der Phasendifferenz in der Nähe einer Absorptionskante eines der im Kristall befindlichen Elemente zu beobachten.

Wir haben deshalb die relative Intensität untersucht von Linien beiderseits der K-Kante des Zinks, welche von der 111-Fläche der Zinkblende reflektiert werden*. Die Zinkblende ist ein polarer Kristall, die 111-Netz-

* Schon vor einiger Zeit ist eine analoge Untersuchung von S. Nishikawa und K. Matukawa (Proceedings Imperial Academy of Tokyo **4**, 96, 1928) gemacht worden. Ihre Resultate sind mit unseren weiter unten zu besprechenden insoweit qualitativ im Einklang, daß sie ein anderes Intensitätsverhältnis für beiderseits der K-Kante des Zinks liegende Wolframlinien finden, wenn sie das eine Mal an der 111-Fläche, das andere Mal an der $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$-Fläche der Zinkblende reflektiert werden. Eine theoretische Diskussion aber fehlt bei ihnen ganz. Weiter ist der Einfluß der äußeren reflektierenden Oberfläche des Kristalls nicht eliminiert worden, da sie keine höheren Ordnungen untersuchen, so daß sie nicht imstande waren, ein quantitatives Resultat zu gewinnen (vgl. S. 350). Weder die Reflexion an natürlichen Oktaederflächen noch der Zusammenhang mit dem piezoelektrischen Effekt wurde von ihnen untersucht.

ebenen sind abwechselnd nur von Schwefel- oder von Zinkatomen besetzt, eine Schwefelnetzebene teilt den Abstand zweier sukzessiver Zinknetzebenen im Verhältnis 1 : 3. Als reflektierte Linien wurden zuerst die $L\alpha_1$- und $L\alpha_2$-Linien des Goldes benutzt. Die K-Kante des Zinks liegt bei 1281,0 X-E., die $L\alpha_1$-Linie bei 1273,77, die $L\alpha_2$-Linie bei 1285,02 X-E.

Die β-Werte lassen sich mit Hilfe der schönen von Jönsson* für den Massenabsorptionskoeffizienten μ/ϱ zusammengestellten Tabelle leicht ausrechnen. Sie sind in der Tabelle 1 vereinigt.

Tabelle 1. β-Werte.

Wellenlänge	Zink		Schwefel	
	μ/ϱ	β	μ/ϱ	β
1273,77 . . .	292	$21 \cdot 10^{-7}$	52	$1{,}05 \cdot 10^{-7}$
1285,02 . . .	37	$2{,}7 \cdot 10^{-7}$	53	$1{,}07 \cdot 10^{-7}$

Für die Berechnung der α-Werte kann man noch berücksichtigen, daß Zink und Schwefel als zweiwertige positive und negative Ionen im Gitter sitzen (auf den Faktor β hat das gar keinen Einfluß, da die lockergebundenen Elektronen fast nicht zu der Röntgenabsorption beitragen). Wenn das auffallende $h\nu$ groß ist gegen die Bindungsstärke der Elektronen im Atom, gilt**:

$$\alpha = 4{,}47 \cdot 10^{-14}\, \lambda^2 N,$$

wo λ die auffallende Wellenlänge und N die Anzahl der Elektronen pro Kubikzentimeter ist. Im Falle des Zinks hat man für die K-Elektronen die Nähe der Absorptionskante zu den beiden Linien zu berücksichtigen. Tut man dies***, so findet man:

Tabelle 2. α-Werte.

Wellenlänge	$Zink^{++}$	$Schwefel^{--}$
1273,77	$10{,}5 \cdot 10^{-6}$	$4{,}8 \cdot 10^{-6}$
1285,02	$10{,}6 \cdot 10^{-6}$	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$

Für die Phasenverschiebungen findet man mit Hilfe der Tabelle 1 und 2 die in Tabelle 3 zusammengestellten Werte.

---

* A. Jönsson, Dissertation Upsala 1928.

** Siehe z. B. J. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479, 1928.

*** J. A. Prins, l. c.

Man kann also annehmen, daß für die Wellenlänge 1285,02 X-E. Zn und S in Phase streuen, während für die Wellenlänge 1273,77 Zn relativ zu S mit einem Phasenvorsprung von $10^0\,30'$ streut.

Tabelle 3. Phasenverschiebungen.

Wellenlängen	Zink		Schwefel	
	β/α	arc tg β/α	β/α	arc tg β/α
1273,77 . . .	0,21	12^0	0,022	$1^0\,20$
1285,02 . . .	0,025	$1^0\,30$	0,022	$1^0\,20$

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich nun mit dem Einfluß dieses Phasensprunges auf die Kristallreflexionen des ZnS-Kristalls. Hierbei muß man jedoch noch die Möglichkeit einer Komplikation ins Auge

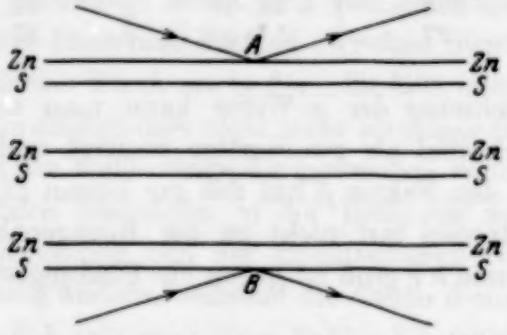


Fig. 1. Reflexion an den beiden Oktaederflächen (*A* und *B*) der Zinkblende.

fassen: Die gerade berechnete Phasenverschiebung bezieht sich auf die Streuwelle mit Ablenkungswinkel Null. Die Ablenkungswinkel bei den Kristallreflexionen sind jedoch größer als Null, und deshalb braucht die Phasenverschiebung hierfür nicht notwendig genau dieselbe zu sein. Tatsächlich ergeben unsere Messungen und in Einklang damit die in § 4 angestellten Betrachtungen eine etwas größere Phasenverschiebung für die Kristallreflexionen (namentlich höherer Ordnung) als die für den Ablenkungswinkel Null berechnete. Wir werden jedoch hier erst noch einmal mit dem letzten Wert rechnen.

Bei der Reflexion *A* in erster Ordnung an der 111-Fläche (siehe Fig. 1) wird, abgesehen von eventuellen Phasensprüngen bei der Zerstreuung, die von den Zn-Atomen gestreute Welle 90^0 in Phase vorgehen gegenüber der von S-Atomen gestreuten Welle, bei der Reflexion *B* ist es gerade umgekehrt. Setzt man nun auch die Phasensprünge bei der Zerstreuung in Rechnung, so ergibt sich bei der Reflexion *A* ein totaler Phasenunterschied von

$100^0\,30'$ und bei Reflexion B einer von $79^0\,30'$. Man sieht sofort ein, daß dadurch die Reflexion A eine schwächere $L\alpha_1$ liefern wird als die Reflexion B. Da ein solcher Einfluß bei der $L\alpha_2$ nicht zu erwarten ist, oder jedenfalls viel kleiner ausfallen muß, wird also die relative Intensität beider Linien ein ausgezeichnetes Maß für einen derartigen Effekt liefern. Will man auch die Größe des Effektes abschätzen, so hat man den Einfluß des genannten Phasenunterschiedes auf den Strukturfaktor* zu bestimmen. Wir nehmen hier an, daß das Streuvermögen des Zn-Atoms zweimal so groß ist als dasjenige des S-Atoms. Für das Verhältnis des Strukturfaktors bei der Reflexion B bzw. A (Fig. 1) unter Benutzung von der $L\alpha_1$-Strahlung des Goldes findet man nun:

$$\frac{S_B}{S_A} = \sqrt{\frac{5 + 4\sin 10^0\,30'}{5 - 4\sin 10^0\,30'}} = 1{,}15,$$

während dasselbe Verhältnis bei Benutzung der $L\alpha_2$-Linie 1 beträgt.

Bei der experimentellen Prüfung dieser abgeschätzten Zahlen stößt man auf die Schwierigkeit, daß der Einfluß des Absorptionskoeffizienten auf die reflektierte Intensität ein anderer ist, je nachdem ein idealer Kristall oder ein Mosaikkristall nach Darwin vorliegt**. Im letzten Falle wird die Eindringungstiefe der Strahlung durch den makroskopischen Absorptionskoeffizienten bestimmt und da dieser für beide Seiten des Kristalls denselben Wert hat, ergibt sich in bekannter Weise***, daß die an beiden Seiten reflektierten Intensitäten I_A bzw. I_B für eine bestimmte Wellenlänge sich verhalten wie die Quadrate der Strukturfaktoren. Wenn man verschiedene Wellenlängen vergleicht, ist zu berücksichtigen, daß die Intensitäten sich ceteris paribus umgekehrt wie die Absorptionskoeffizienten verhalten. Dieser erleidet nun im vorliegenden Falle an der Zn-K-Kante einen Sprung im Verhältnis 5,8 (für reines Zink 7,8).

Für den Fall eines idealen Kristalls könnte man meinen, daß die Intensitäten sich verhielten wie die Strukturamplituden, weil dies bei Vernachlässigung der Absorption allgemein gilt. Im vorliegenden Falle jedoch spielt die Absorption eine wesentliche Rolle und weil sich über deren Einfluß in der Literatur nur spärliche Bemerkungen finden, die uns übrigens nicht ganz zutreffend scheinen, ist hierüber von dem einen von uns eine nähere Betrachtung angestellt, die demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen

---

* Siehe für eine genauere Behandlung § 4 dieser Abhandlung.
** Siehe z. B. W. L. Bragg, Phil. Mag. **50**, 306, 1925.
*** C. G. Darwin, Phil. Mag. **27**, 315 und 675, 1914.

wird. Hierbei stellt sich heraus, daß merkwürdigerweise auch in diesem Falle eines idealen Kristalls genau wie oben für den Mosaikkristall gilt:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{S_A^2}{S_B^2}.$$

Für den Sprung im Reflexionsvermögen an der Zn-K-Kante ergibt sich natürlich für den idealen Kristall ein viel geringerer Wert als der obige (5,8), nämlich etwa 1,5.

In Wirklichkeit wird man es meistens wohl mit einem Zwischenfall dieser beiden Grenzfälle zu tun haben, so daß sich über den Einfluß der Absorption auf die Intensität der reflektierten Strahlung a priori nicht viel aussagen läßt. Es könnte zufälligerweise sein, daß die beiden zu untersuchenden 111-Flächen einen verschiedenen Grad von Idealität zeigten: diesen Effekt würde man von dem gesuchten Effekt ohne weiteres nicht trennen können.

Eine andere Schwierigkeit wird durch die Beschaffenheit der äußeren Oberfläche des Kristalls verursacht*. Wie groß dieser Einfluß sein kann, zeigte sich, als wir an derselben 111-Fläche desselben Kristallstückes die zwei Göldlinien aufnahmen, einmal als die Fläche flachgeschliffen aber noch nicht poliert war, das andere Mal nach dem Polieren. Das erstemal war die $L\alpha_1$-Linie relativ zu der $L\alpha_2$-Linie viel schwächer als im zweiten Falle. Es scheint also, daß im ersten Falle an der Oberfläche des Kristalles sich ganz desorientierte Mikrokriställchen befinden, die nur zu der Absorption und nicht zu der Braggschen Reflexion beitragen.

Wir haben uns nun von diesen störenden Einflüssen frei gemacht, indem wir die relativen Intensitäten der beiden Au $L\alpha_1$-Linien bei der 111-Reflexion an Zinkblende in den verschiedenen Ordnungen miteinander verglichen haben. Wie oben auseinandergesetzt wurde, hat man in der ersten Ordnung bei der Reflexion A (siehe Fig. 1) eine schwächere $L\alpha_1$-Linie zu erwarten als bei der Reflexion B. Man sieht nun leicht ein, daß in der zweiten Ordnung, wo bei Vernachlässigung des Phasensprunges ein Phasenunterschied von 180° zwischen den von Zink- und Schwefelatomen gestreuten Wellen bestehen würde, gar kein Unterschied zwischen A und B zu erwarten ist, während in dritter Ordnung die Sache gerade umgekehrt liegt als in der ersten Ordnung, und Reflexion B die schwächere $L\alpha_1$-Linie liefern würde.

---

* Diese Schwierigkeit ist auch von Nishikawa und Matukawa in ihren Untersuchungen in starker Weise empfunden worden (vgl. S. 346. Fußnote *).

§ 2. I. Teil: Messungen mittels Au-$L\alpha$-Strahlung an angeschliffenen und polierten Begrenzungsebenen. Wir haben deshalb das Intensitätsverhältnis der erwähnten Goldlinien in verschiedenen Ordnungen untersucht. Wir benutzten für die Intensitätsmessungen die photographische Methode. Wir überzeugten uns erst davon, daß die Linien über eine Höhe von etwa 15 mm homogen geschwärzt waren. Wenn dies nicht der Fall war, konnte dies immer durch eine Verlegung oder Verkleinerung des Brennfleckes nach einigem Ausprobieren erreicht werden.

Die Schwärzungsskale wurde auf der Platte mittels eines rotierenden Sektors angebracht. Ein homogener Teil der Linien wurde dabei in vier Felder von je 3 mm Höhe verteilt mit Belichtungszeiten von bzw. 100, 75, 50 und 25%. Bekanntlich ist diese Methode im bezüglichen Röntgengebiet einwandfrei, da der Exponent p des Schwarzschildschen Gesetzes: $S = f(it^p)$ mit großer Annäherung 1 beträgt*.

Es wurden drei künstlich aus größeren Stücken geschnittene Kristallplättchen** von etwa 3 mm Dicke mit polierten parallelen 111-Flächen als Begrenzungsebenen benutzt. Bekanntlich zeigt die Zinkblende häufig Zwillingsbildung, die Zwillingsachse steht senkrecht auf einer der 111-Flächen. Falls diese Fläche nicht mit der reflektierenden Begrenzungsfläche identisch wäre, würden dadurch Anomalien in der Reflexion eintreten. Um dies näher zu untersuchen, wurden die Kristalle nacheinander auf einen Kreuzschlitten in dem Spektrographen montiert. Sie konnten auf diese Weise mit verschiedenen Teilen ihrer Vorderfläche in die Spektrographenachse einjustiert werden. Es wurden so dann jedesmal Aufnahmen mit stillestehendem Kristall gemacht.

Bei zwei dieser Kristallplättchen (I und II) hatten die 111-Begrenzungsebenen etwa 2 cm² Oberfläche. Insoweit es die Intensität der Röntgenstrahlenreflexion betrifft, benahmen diese sich als ganz homogen. Auch zeigten sie keine Lamellenbildung, wie man dies oft bei der Zinkblende beobachtet. Nur in der Färbung (gelb mit nicht sehr scharf begrenzten braungelben Partien) waren sie inhomogen. Weiter wurde noch ein größeres, braungelbes Plättchen (III) von etwa 4 cm² Oberfläche untersucht. Dies Plättchen war nur in der Mitte homogen bezüglich der Reflexion. Es zeigte deutlich ein Streifung, welche mit Inhomogenitäten in der Reflexion zusammenzuhängen schien. Es wurde sowohl bei den Röntgenmessungen als bei den piezoelektrischen Untersuchungen (§ 3) nur der homogene mittlere

* A. Bouwers, Dissertation Utrecht 1924.
** Bezogen von der Firma Steeg und Reuter.

Teil benutzt. Obzwar also bei diesem Kristall III wegen der oben besprochenen Inhomogenitäten Unsicherkeiten überbleiben, sind die erhaltenen Resultate hier doch vollständigkeitshalber mitgeteilt.

Bei den definitiven Messungen wurde ein Bündel Röntgenstrahlen von etwa 1° Öffnungswinkel abgeblendet. Der Kristall wurde während der Belichtung über einen Winkel von etwa 1° 40′ mit Hilfe einer Mikrometerschraube nach gleichen Zeitintervallen um Schritte von etwa drei Bogenminuten hin und her gedreht. Der Vorteil dieser Drehung ist, daß man sich frei gemacht hat von Inhomogenitäten im Antikathodenfokus und von Abweichungen des Reflexionsvermögens der Kristalloberfläche. Ein Nachteil ist, daß man etwas mehr Schwärzung in dem kontinuierlichen Untergrund bekommt wegen diffuser Streuung und Fluoreszenzerregung des Kristalles. Besonders in zweiter Ordnung der Goldlinien wirkte dieses sehr störend, da in diesem Falle auch das normal in dritter Ordnung reflektierte kontinuierliche Röntgenlicht des Wellenlängengebietes von etwa 850 X-E. viel Schwärzung verursacht. Die dritte Ordnung bei der 111-Reflexion der Zinkblende ist nämlich noch etwas stärker als die zweite Ordnung. Im bezüglichen Gebiete wirkt sie überdies stärker auf die photographische Platte ein, da sie jenseits der K-Kante des Broms der photographischen Platte liegt. Betreibt man die Röntgenröhre mit so niedriger Spannung, daß die dritte Ordnung fehlt, so wird auch die zweite Ordnung so schwach, daß man zu lange Expositionszeiten braucht und die kontinuierliche Strahlung erster Ordnung sich wieder sehr störend bemerkbar macht.

Obwohl die Platten der zweiten Ordnung nirgends mit unseren theoretischen Aussagen in Streit waren, wurden sie doch weiter nicht berücksichtigt, weil man wegen der oben skizzierten Ursachen keine sicheren Schlüsse aus ihnen ziehen kann. Glücklicherweise stand es besser mit der dritten Ordnung. Auch hier war ein starker Untergrund anwesend, für welchen aber in befriedigender Weise korrigiert werden konnte. In den Fig. 2, 3, 4 und 5 geben wir die mit dem Mollschen Apparat aufgenommenen Photometerkurven einiger mit Kristall I erhaltener Platten; die Fig. 2 und 3 sind die ersten Ordnungen an zwei Flächen, die wir ganz willkürlich bzw. Vorder- und Hinterseite nennen wollen. Fig. 4 ist die dritte Ordnung der Vorderseite. Fig. 5 diejenige der Hinterseite. Wie man sieht, liegen die Intensitätsverhältnisse der $L\alpha_1$- und $L\alpha_2$-Linien, gerade wie man nach dem Vorhergehenden erwarten möchte, in der dritten Ordnung umgekehrt als in der ersten Ordnung. Weiter kann man schließen, daß die „Vorderseite" mit der Fläche B der Fig. 1 identisch ist.

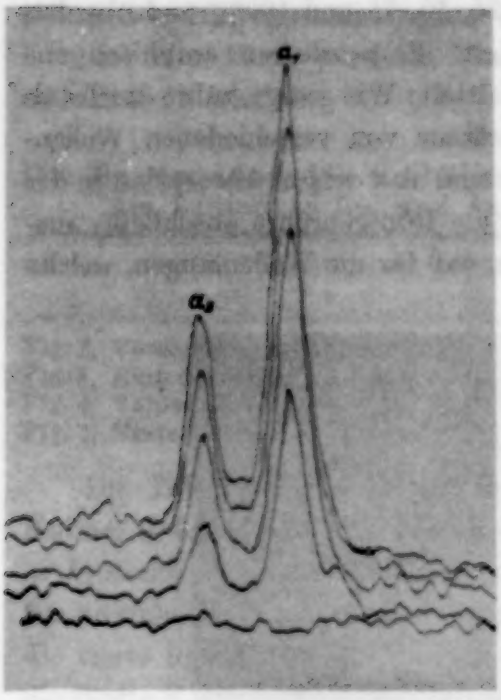


Fig. 2.
Die Goldlinien $L\alpha_1$ und $L\alpha_2$ in erster Ordnung an der Oktaederfläche der Zinkblende (Vorderseite) reflektiert.

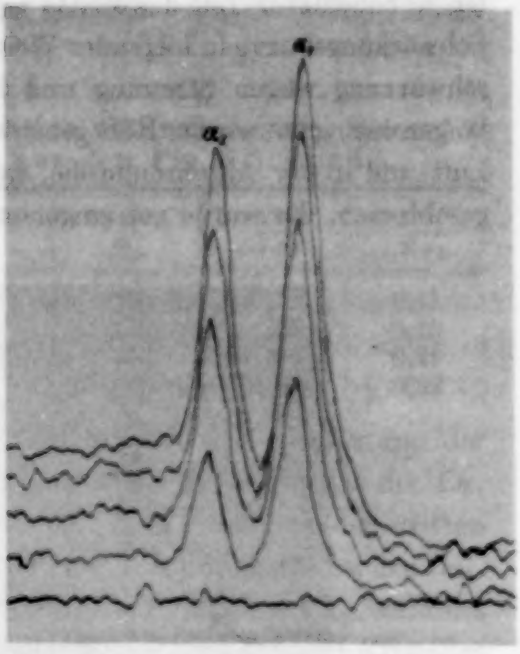


Fig. 3.
Die Goldlinien $L\alpha_1$ und $L\alpha_2$ in erster Ordnung an der Oktaederfläche der Zinkblende (Hinterseite) reflektiert.

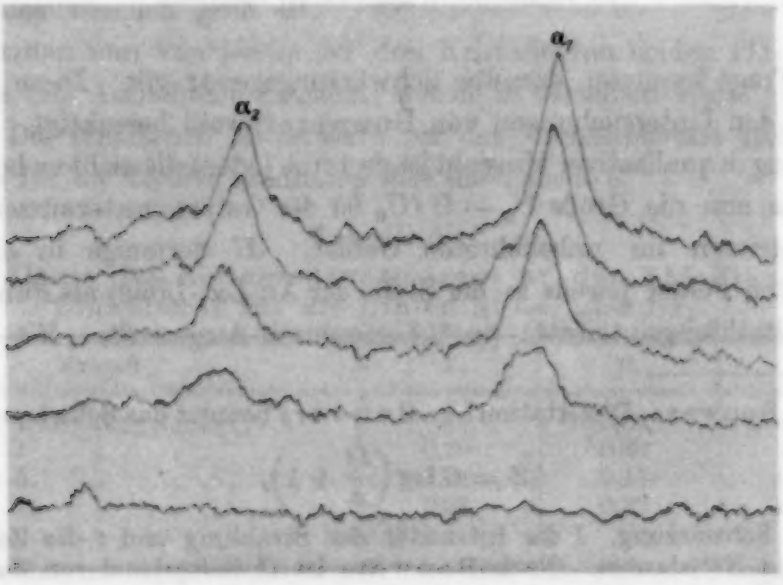


Fig. 4. Die Goldlinien $L\alpha_1$ und $L\alpha_2$ in dritter Ordnung an der Oktaederfläche der Zinkblende (Vorderseite) reflektiert.

Was nun die quantitative Verwertung der Photometerkurven betrifft: In jeder Figur sind die vier Felder von 25, 50, 75 und 100% und überdies ein unbelichteter Teil der Platte registriert. Es wurde nun graphisch eine Schwärzungskurve in folgender Weise ermittelt: Wie gesagt, rührt die Totalschwärzung wegen Streuung und Fluoreszenz von verschiedenen Wellenlängen her, ganz weiche Röntgenstrahlen sind aber wegen Absorption in der Luft und in der Aluminiumfolie, welche die Röntgenröhre abschließt, ausgeschlossen. Es wurde nun angenommen, daß für die Wellenlängen, welche

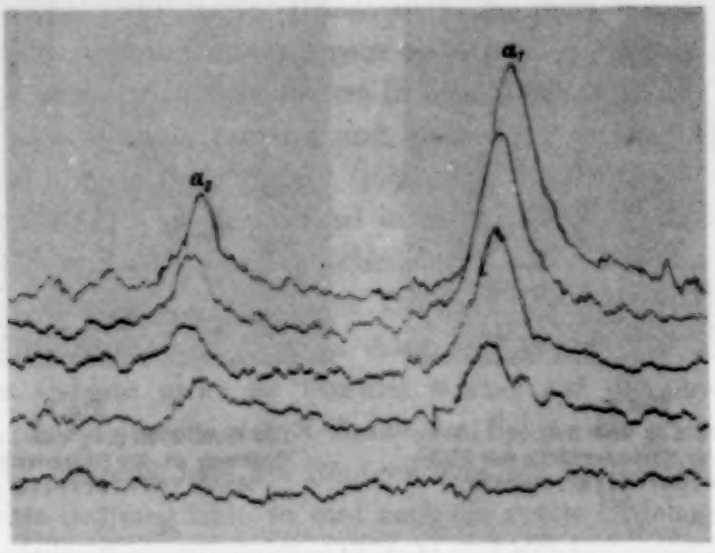


Fig. 5. Die Goldlinien La_1 und La_2 in dritter Ordnung an der Oktaederfläche der Zinkblende (Hinterseite) reflektiert.

hier in Frage kommen, dasselbe Schwärzungsgesetz gilt. Diese Annahme ist nach den Untersuchungen von Bouwers* wohl berechtigt. Eine Beeinflussung in qualitativer Hinsicht ist dadurch jedenfalls nicht zu befürchten. Es wurde nun die Größe $U_0 - U$ (U_0 ist der Galvanometerausschlag beim Photometrieren im unbelichteten Gebiet, U derjenige in einem der respektiven Felder jeweils an der Stelle der Au $L\alpha_1$-Linie) als Funktion der totalen Strahlungsintensität (in %) graphisch dargestellt. Mit Hilfe der

* A. Bouwers, Dissertation l. c. Bouwers benutzt das Schwärzungsgesetz

$$Z = C \log\left(\frac{It}{a} + 1\right),$$

wo Z die Schwärzung, I die Intensität der Strahlung und t die Zeit ist. C und a sind Konstanten. Nach Bouwers ist C weitgehend von der Wellenlänge unabhängig. Dies genügt zur Berechtigung unseres oben skizzierten Verfahrens.

erhaltenen Kurve konnte die Intensität der $L\alpha_2$ und diejenige des kontinuierlichen Hintergrundes rechts und links der beiden Linien bestimmt werden; diese letzte wurde in Minderung gebracht, um die wahre Linienintensität zu erhalten.

Tabelle 4.

Die Bestimmung des Verhältnisses des Reflexionsvermögens für die Linien Au $L\alpha_1$ und Au $L\alpha_2$ aus den Fig. 2, 3, 4 und 5.

	Au $L\alpha_1$ %	Au $L\alpha_2$ %	$\frac{I\alpha_1}{I\alpha_2}$	$\frac{R\alpha_1}{R\alpha_2}$
Fig. 2, Vorderseite 1. Ordnung . .	93	25	3,72	0,41
Fig. 3, Hinterseite 1. „ . .	92	54	1,70	0,19
Fig. 4, Vorderseite 3. „ . .	54,5	29	1,88	0,21
Fig. 5, Hinterseite 3. „ . .	67	23	2,91	0,32

Die Tabelle 4 gibt als ein Beispiel die quantitative Verwertung der Kurven 2, 3, 4 und 5. In der zweiten Spalte steht die Intensität der $L\alpha_1$ in Prozenten von der Totalintensität an derselben Stelle, in der dritten Spalte steht die Intensität der $L\alpha_2$ relativ zu der Totalintensität bei der $L\alpha_1$, die vierte Spalte gibt das Intensitätsverhältnis der $L\alpha_1$ und $L\alpha_2$, während die fünfte Spalte das Verhältnis des Reflexionsvermögens des ZnS-Kristalles für die zwei Strahlungsarten gibt. Da sich die wirklichen Intensitäten der zwei $L\alpha$-Linien wie 9 : 1 verhalten*, werden die Zahlen der letzten Spalte durch eine Division durch 9 aus denen der vierten Spalte abgeleitet. Sowohl aus der Tabelle 4 wie aus den Photometerkurven kann man ersehen, daß besonders in der dritten Ordnung die Korrektion wegen des kontinuierlichen Untergrundes ziemlich groß ist.

Es wurden nun von jedem der drei Kristalle von beiden 111-Flächen mindestens drei Aufnahmen gemacht, welche in derselben Weise verwertet wurden. Die erhaltenen Mittelwerte für das Verhältnis des Reflexionsvermögens für die beiden Goldlinien gibt die Tabelle 5.

Tabelle 5.

Das Verhältnis des Reflexionsvermögens an den 111-Flächen der Zinkblende für die Linien Au $L\alpha_1$ und $L\alpha_2$.

Kristall	I	II	III
Vorderseite 1. Ordnung	0,40	0,29	0,29
Hinterseite 1. „	0,20	0,30	0,28
Vorderseite 3. „	0,21	0,17	0,20
Hinterseite 3. „	0,31	0,37	0,39

* Dies Intensitätsverhältnis wurde von uns mit einem Kalkspatkristall experimentell bestimmt. Es ist in Übereinstimmung mit den Werten von anderen Forschern für die $L\alpha$-Linien des W gefunden.

Wie oben erwähnt, wurde vom Kristall I willkürlich eine Seite als Vorderseite bezeichnet. Von den Kristallen II und III wurden die damit piezoelektrisch gleichwertigen (siehe § 3) Seiten so genannt. Die experimentell bestimmten Werte weichen in der Regel weniger als 5% von den Mittelwerten der Tabelle 5 ab.

Aus der Tabelle 5 schließen wir, daß auch für die Kristalle II und III die Vorderseite als Seite *B* der Fig. 1 zu bezeichnen ist. Wegen der oben besprochenen Inhomogenitäten des Kristalles III wollen wir den für diesen Kristall erhaltenen Werten keinen sehr großen Wert beilegen. Was aber die Kristalle I und II betrifft, so sehen wir, daß für Kristall I der Unterschied in erster Ordnung am größten ist, während dies bei Kristall II in dritter Ordnung der Fall ist (die erste Ordnung gibt hier innerhalb der Fehlergrenze zusammenfallende Werte). Wir schreiben dies der verschiedenen Beschaffenheit der äußeren Oberfläche zu (vgl. § 1).

§ 2. II. Teil. Messungen mittels Wolframstrahlung an natürlichen 111-Begrenzungsebenen. Es wurden weiter noch die natürlichen 111-Begrenzungsebenen der Zinkblende untersucht. Die natürlichen Oktaederflächen der Zinkblende verteilen sich auf zwei verschiedenartige Tetraeder. Das eine Tetraeder hat im allgemeinen gut entwickelte, glänzende, das andere weniger gut entwickelte, matte Flächen. Es war nun interessant zu wissen, welche dieser beiden Flächen als *A*, welche als *B* der Fig. 1 angesprochen werden muß. Es wurde ein kleiner, braunschwarzer Kristall* (Fundort: Lengenbach, Binnental) benutzt: Herr Dr. P. Terpstra war so freundlich, ihn für uns goniometrisch zu untersuchen. Wir verdanken ihm die folgenden Angaben: Es wurden die Formen beobachtet: (s. Fig. 6, die wir ebenfalls Herrn Terpstra verdanken):

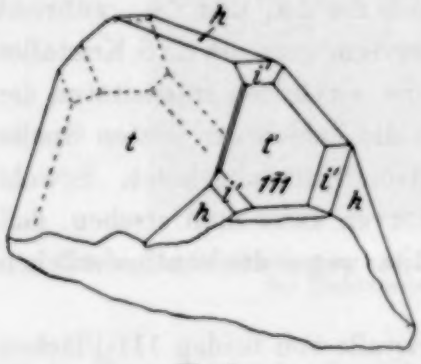


Fig. 6.
Zinkblendekristall von tetraedrischem Habitus, von dem das Reflexionsvermögen der Flächen $1\bar{1}1$ und $\bar{1}1\bar{1}$ untersucht wurde.

$t = \{111\}$; $t' = \{\bar{1}\bar{1}1\}$; $h = \{100\}$; $i' = \{2\bar{1}1\}$; $\{2\bar{2}1\}$; $\{5\bar{3}5\}$; $\{7\bar{1}35\}$ (neu?).

Nach der Beckeschen Regel** ist also t das positive und t' das negative Tetraeder. Die Flächen von t sind groß und glänzend, die von t' sind kleiner und matt. Es wurden keine Andeutungen von Zwillingsbildung gefunden.

* Wir haben Herrn Prof. Bonnema für die Überlassung dieses Kristalls zu danken.

** F. Becke, Min. Mitt. **5**, 457, 1883.

Der Kristall wurde in einem Drehkristallspektrographen montiert und mit zwei parallelen Tetraederflächen nacheinander ($1\bar{1}1$ von t' und $\bar{1}1\bar{1}$ von t) in die Drehungsachse einjustiert. Die Fläche $1\bar{1}1$ ist etwa 4 mm² groß, $\bar{1}1\bar{1}$ etwa 12 mm²; sie wurden nicht poliert, sondern lediglich mit Alkohol gereinigt. Wegen ihrer Kleinheit konnte die oben beschriebene Methode mit dem rotierenden Sektor nicht benutzt werden und wurde deshalb die photographische Platte ohne Schwärzungsskale exponiert. Für die Verwertung der Aufnahmen wurde angenommen, daß die in der üblichen Weise definierte Schwärzung mit der Intensität proportional ist, was für nicht sehr große Schwärzungen im Röntgengebiet näherungsweise erfüllt ist. Jedenfalls wird das Resultat dadurch nicht qualitativ gefälscht werden. In erster Ordnung wurde hauptsächlich die Schwärzung des kontinuierlichen Spektrums benutzt. In der dritten Ordnung ist dies leider nicht möglich wegen des Streu- und des Fluoreszenzlichtes, welches das kontinuierliche Spektrum ganz überdeckt. Hier wurden einige Wolframlinien benutzt, deren relative Intensität bekannt ist.

Der Kristall wurde gleichmäßig über einen Winkelbereich von etwa 4° mit der Zn-Kante in der Mitte gedreht. Das einfallende Röntgenbündel war so abgeblendet, daß von beiden Flächen ein gleich großer Teil getroffen wurde. Immer wurden je zwei oder mehr Aufnahmen, die eine von der matten Fläche, die andere von der glänzenden, genau gleich exponiert und zusammen entwickelt. Es wurden ungefähr 10 Paar Aufnahmen in erster Ordnung und ebensoviele in dritter Ordnung gemacht. Von diesen Platten wurden untereinander jeweils drei Photometerkurven mit derselben Einstellung des Photometers gemacht; eine bezieht sich auf den Schleier wegen Streustrahlung und Fluoreszenzlichtes (es wurde dabei in kurzer Distanz oben oder unten das ziemlich niedrige Spektrum durchphotometriert), eine zweite wurde durch das Spektrum hindurchgenommen, die dritte ist die Nullage des Galvanometers. Einige dieser Photometeraufnahmen sind reproduziert in den Fig. 7, 8, 9 und 10.

Schon eine erste Betrachtung dieser Kurven zeigt, daß an der kurzwelligen Seite der Zink-K-Kante in erster Ordnung die matte Fläche relativ schwächer reflektiert als die glänzende Fläche, während es in dritter Ordnung gerade umgekehrt liegt. Hieraus ist zu schließen, daß die matte Fläche mit Seite A, die glänzende Fläche mit Seite B der Fig. 1 zu identifizieren ist.

Die numerische Auswertung der Photometerkurven geschah nun in folgender Weise. Wir nennen die Nullage des Galvanometers P (obere Kurve der Fig. 7, 8, 9, und 10), den Ausschlag an der zu messenden Stelle Q

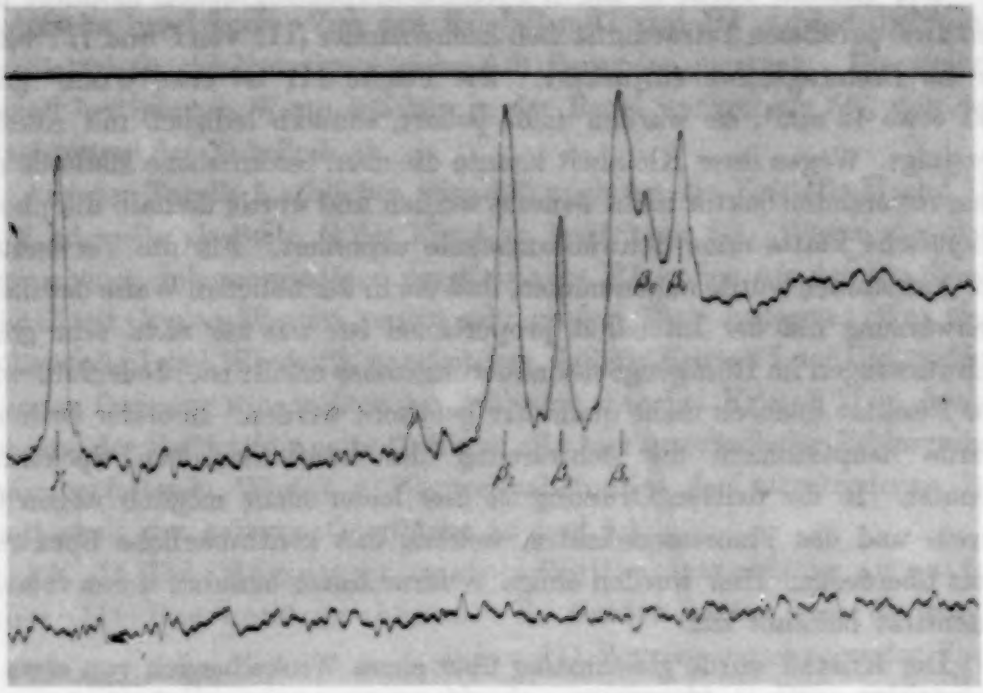


Fig. 7. Spektrum einer Wolframantikathode reflektiert von der matten Tetraederfläche in erster Ordnung. Die in der Figur angedeuteten Linien sind alle Wolfram-*L*-Linien. Die Zink-*K*-Kante liegt zwischen β_1 und β_6.

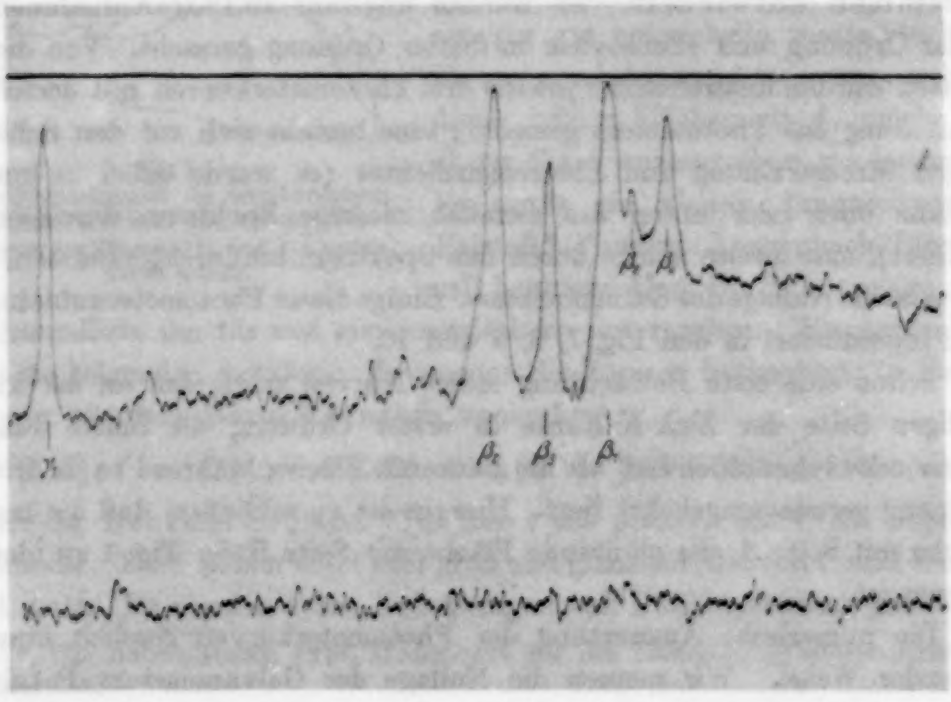


Fig. 8. Erste Ordnung von der glänzenden Tetraederfläche. Weiter wie Fig. 7.

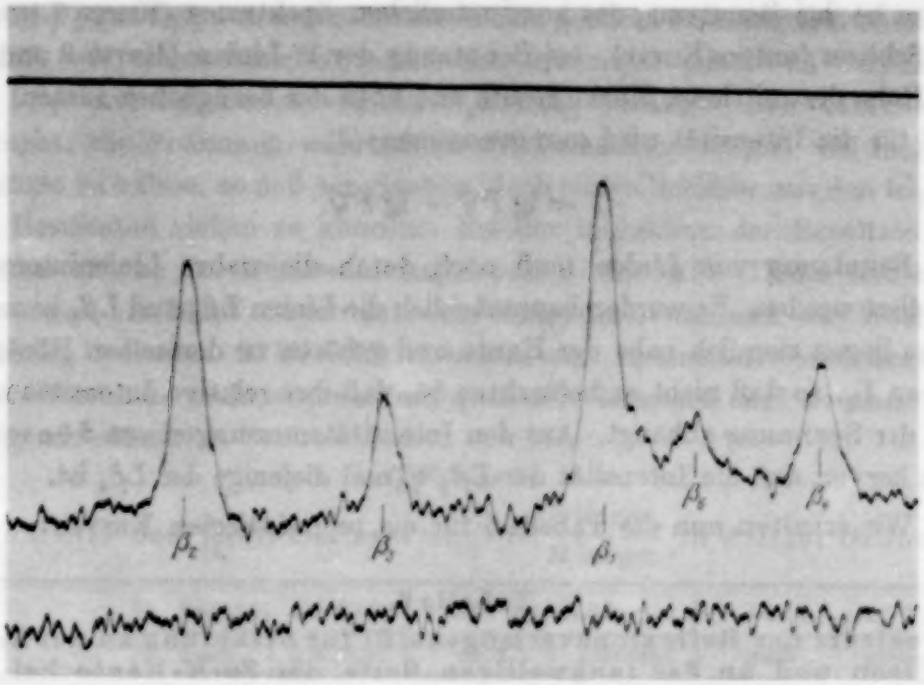


Fig. 9. Dritte Ordnung von der matten Tetraederfläche. Weiter wie Fig. 7.

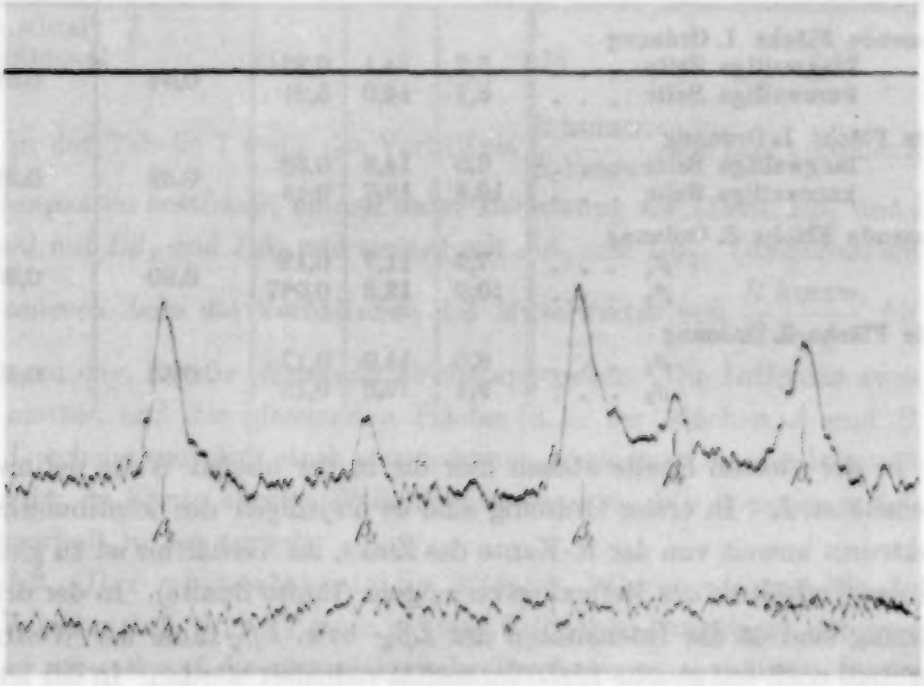


Fig. 10. Dritte Ordnung von der glänzenden Tetraederfläche. Weiter wie Fig. 7.

(mittlere Kurve). Obendrein brauchen wir noch einen „Hintergrund" T. Dieser ist bei Benutzung des kontinuierlichen Spektrums (Kurve 7 und 8) der Schleier (untere Kurve), bei Benutzung der W-Linien (Kurve 9 und 10) die Höhe der mittleren Kurve rechts und links der bezüglichen Linien. Als Maß für die Intensität wird nun genommen:

$$I = \lg PT - \lg PQ.$$

Bei Benutzung von Linien muß noch durch die wahre Linienintensität dividiert werden. Es wurden hauptsächlich die Linien $L\beta_3$ und $L\beta_4$ benutzt. Diese liegen ziemlich nahe der Kante und gehören zu demselben Röntgenniveau L_{I}, so daß nicht zu befürchten ist, daß ihre relative Intensität noch von der Spannung abhängt. Aus den Intensitätsmessungen von Jönsson* geht hervor, daß die Intensität der $L\beta_3$ $^5/_3$mal diejenige der $L\beta_4$ ist.

Wir erhalten nun die Tabelle 6 für die reproduzierten Kurven:

Tabelle 6.

Verhältnis des Reflexionsvermögens (R) für Strahlung an der kurzwelligen und an der langwelligen Seite der Zn-K-Kante bei Reflexion an den beiden natürlichen Tetraederflächen der Zinkblende.

	PQ	PT	I	$\frac{R \text{ kurzwell.}}{R \text{ langwell.}}$	Im Mittel $\frac{R \text{ kurzwell.}}{R \text{ langwell.}}$
Glänzende Fläche 1. Ordnung					
langwellige Seite . . .	5,7	14,1	0,39	0,54	0,52
kurzwellige Seite . . .	8,7	14,0	0,21		
Matte Fläche 1. Ordnung					
langwellige Seite . . .	6,0	14,3	0,38	0,39	0,39
kurzwellige Seite . . .	10,4	14,7	0,15		
Glänzende Fläche 3. Ordnung					
β_4 . . .	7,9	11,7	0,17	0,30	0,30
β_3 . . .	10,0	12,2	0,087		
Matte Fläche 3. Ordnung					
β_4 . . .	8,0	11,9	0,17	0,53	0,49
β_3 . . .	9,1	12,8	0,15		

In der vierten Spalte stehen hier die in der obigen Weise definierten Intensitäten I. In erster Ordnung sind es diejenigen des kontinuierlichen Spektrums unweit von der K-Kante des Zinks, ihr Verhältnis ist zu gleicher Zeit das Verhältnis des Reflexionsvermögens (fünfte Spalte). In der dritten Ordnung sind es die Intensitäten der $L\beta_4$- bzw. $L\beta_3$-Linie des Wolframs. Hier muß noch auf gleiche Linienintensität reduziert werden. In der letzten Spalte stehen noch die für die verschiedenen Platten erhaltenen Mittelwerte.

Auf den Platten in dritter Ordnung ließen sich auch die Wolframlinien $L\beta_2$ und $L\beta_1$ ausmessen. Diese Linien gehören zu anderen L-Niveaus, so daß, wie schon bemerkt wurde, ihre Intensität relativ zu derjenigen der $L\beta_3$- und $L\beta_4$-Linien von der Spannung abhängt. Wir haben aber versucht, die Spannung während dieser Aufnahmen so gut wie möglich konstant zu halten, so daß wir glauben, doch einige Schlüsse aus den folgenden Resultaten ziehen zu können. Bei der Reduktion der Resultate benutzten wir die Intensitätsmessungen von Jönsson*. Dieser hat seine Messungen bei 20 kV Gleichspannung ausgeführt, während wir Wechselspannung von etwa 20 kV effektiv benutzten. Quantitativ sind dadurch unsere Resultate nicht einwandfrei, qualitativ hingegen sind sie auch hier völlig zuverlässig.

Tabelle 7.

Verhältnis des Reflexionsvermögens $\frac{R\text{ kurzw.}}{R\text{ langw.}}$ in dritter Ordnung.

	Aus $L\beta_1$ und $L\beta_4$		Aus $L\beta_3$ und $L\beta_4$		Aus $L\beta_2$ und $L\beta_4$	
	matt	glänzend	matt	glänzend	matt	glänzend
	0,33	0,16	0,40	0,28	0,40	0,25
	30	15	45	26	35	24
	31	18	40	34	27	24
	32	16	56	30	25	18
	35	16	54	31	37	28
Im Mittel matt/glänzend	2,0		1,58		1,40	

In der Tabelle 7 steht das Verhältnis $\frac{R\text{ kurzw.}}{R\text{ langw.}}$, aus fünf verschiedenen Plattenpaaren bestimmt, einmal unter Benutzung der Linien $L\beta_1$ und $L\beta_4$, einmal mit $L\beta_3$ und $L\beta_4$ und einmal mit $L\beta_2$ und $L\beta_4$. Obendrein sind in der unteren Zeile die Verhältnisse des Mittelwertes von $\frac{R\text{ kurzw.}}{R\text{ langw.}}$ für die matte zu dem für die glänzende Fläche angegeben. Die Differenz zwischen der matten und der glänzenden Fläche (d. h. der Flächen A und B der Fig. 1) scheint ziemlich stark abzunehmen, wenn man an der kurzwelligen Seite der Zn-Kante kürzere Wellenlängen benutzt. Wir kommen auf diesen Sachverhalt in § 4 zurück.

§ 3. Der piezoelektrische Effekt. Bevor wir nun die Zahlen der Tabellen 4, 5, 6 und 7 einer näheren kritischen Durchsicht unterwerfen, wollen wir erst auf die piezoelektrische Erscheinung eingehen. Der piezo-

* A. Jönsson, ZS. f. Phys. **36**, 426, 1926.

elektrische Effekt findet sich nur bei Kristallen, wo wie bei Zinkblende ein Symmetriezentrum fehlt. Bei Zinkblende wurde es gemessen von van der Veen*. Seine (holländisch geschriebene) Dissertation wird in der Literatur meistens nicht richtig zitiert. Es wird angegeben, daß nach van der Veen die piezoelektrische Konstante δ_{14} der Zinkblende sein sollte: $\delta_{14} = -5{,}24 \cdot 10^{-8}$**. Das Minuszeichen wird aber in seiner Dissertation nirgendwo erwähnt. Überdies hat er nur die an den Oktaederflächen freikommende Ladung angegeben, wenn das Kristall senkrecht zu dieser Fläche zusammengepreßt wird. Für die piezoelektrische Konstante δ_{14} findet man hieraus einen $\sqrt{3}$mal größeren Wert. Nach van der Veen ist also bei Zinkblende:

$$\delta_{14} = 9{,}08 \cdot 10^{-8}\text{***},$$

während das Zeichen unbestimmt geblieben ist.

Weil wir nun, wie oben ausgeführt wurde, in der Röntgenstrahlenreflexion ein Mittel gefunden haben, um zwischen den zwei Oktaederflächen zu entscheiden, sind wir jetzt imstande, auch die Frage des Zeichens zu lösen. Wir haben mit diesem Zweck vor Augen einige orientierende piezoelektrische Messungen angestellt. Überdies waren solche schon deshalb für uns wertvoll, weil sie uns eine weitere Kontrolle der mit Röntgenstrahlen erhaltenen Ergebnisse ermöglichten. Denn die röntgenspektroskopisch übereinstimmenden Seiten sollen dies auch piezoelektrisch sein. Um unsere Untersuchungen nicht zu sehr in die Länge zu ziehen, haben wir vorläufig davon abgesehen zu versuchen, zahlenmäßig die piezoelektrischen Konstanten zu bestimmen. Dies bleibt späteren genaueren Messungen vorbehalten. Bei unseren vorläufigen Untersuchungen haben wir uns hauptsächlich für das Zeichen des Effektes interessiert.

Der Kristall wurde mit einer Oktaederfläche auf eine mittels Schwefels isolierte Unterlage gestellt, welche mit dem Elektrometersystem verbunden war. Es wurde der Einfadensaitenelektrometer nach Wulf benutzt, die Empfindlichkeit war 8 Skalenteile pro Volt. Auf gute elektrostatische Isolation, was gerade eine große Schwierigkeit bei solchen Messungen ausmacht, wurde kein großes Gewicht gelegt. Der Druck wurde auf die

---

* L. W. E. van der Veen, Dissertation Delft 1911.

** Siehe z. B. Handb. d. Phys. (Geiger und Scheel) XIII, S. 312.

*** Aus den von van der Veen angegebenen Zahlen würde man in Wirklichkeit einen um etwa 10% kleineren Wert erhalten. Van der Veen bezieht aber seine Messungen auf eine von Curie bestimmte piezoelektrische Konstante von Quarz, die nach späteren Messungen von Röntgen etwa 10% größer sein soll.

obere Oktaederfläche mit einem Hebelarm, dessen freies Ende belastet wurde, ausgeübt. Pro 700 g Druck war der Ausschlag 4 Skalenteile. Hieraus ergab sich ein Wert für δ_{14} von derselben Größenordnung wie derjenige von van der Veen. Da, wie gesagt, unsere Messungen ziemlich roh waren, hat es keinen Zweck, sie zahlenmäßig mit denen van der Veens zu vergleichen. Was das Zeichen des piezoelektrischen Effektes aber anbelangt, war das Resultat ganz unzweideutig. Es wurde erst der Druck angebracht und ein Ausschlag der Saite in der einen Richtung beobachtet. Wegen der ungenügenden Isolation hatte dieser Ausschlag in etwa 4 Sekunden wieder bis Null abgenommen. Dann wurde der Druck entfernt und ein Ausschlag im umgekehrten Sinne wahrgenommen. Sodann wurde der Kristall umgelegt und dieselben Beobachtungen wiederholt. Es zeigte sich, daß, wie erwartet, nach dem Umlegen der Ausschlag des Elektrometers bei denselben Manipulationen in umgekehrter Richtung erfolgte. Wiederholte Kontrollversuche, auch an verschiedenen Tagen unternommen, gaben immer dasselbe Resultat. Es ergab sich nun, daß bei allen vier Kristallen die von uns als *A* (s. Fig. 1) bezeichnete Fläche bei der Kompression negativ aufgeladen wird.

§ 4. Nähere theoretische Diskussion der Ergebnisse. Zum Schluß wollen wir etwas näher auf die Zahlen der Tabellen 4, 5, 6 und 7 eingehen. Obwohl die Anzahl von uns untersuchter Kristallindividuen (im Total 4) zu klein ist, um zu versuchen, durch eine Art Mittelwertbildung Resultate zu gewinnen, die von dem besonderen Zustand der 111-Begrenzungsebenen unabhängig ist, glauben wir doch schließen zu können:

1. daß der Unterschied im Reflexionsvermögen der beiden 111-Flächen im Mittel etwas größer ist als nach der einfachen Theorie des § 1 zu erwarten war;

2. daß im Mittel dieser Effekt in der dritten Ordnung etwas stärker ausgesprochen zu sein scheint als in der ersten Ordnung.

Was das Letzte anbelangt, so würde man nach den theoretischen Betrachtungen des § 1 eher das Umgekehrte erwartet haben. Ist doch die Amplitude der von den Zinkatomen oder von den Schwefelatomen allein gestreuten Wellen mit dem Atomfaktor* des bezüglichen Elementes proportional. Der Atomfaktor des Schwefels nimmt mit größeren Streuwinkeln schneller ab als derjenige des Zinks, so daß der Einfluß des Schwefels

* Mit „Atomfaktor" meint man das Verhältnis des Streuvermögens eines Atoms zu demjenigen des Elektrons nach der Thomsonschen Formel. Im allgemeinen ist der Atomfaktor eine Funktion des Streuwinkels, welche mit größerem Streuwinkel stark abnimmt.

gegenüber demjenigen des Zinks immer mehr zurücktritt. Da eben das Zusammenwirken beider Atomsorten den behandelten Effekt ergab, würde man erwarten, daß dieser — gerade umgekehrt als tatsächlich der Fall ist — in erster Ordnung am deutlichsten zutage treten würde.

Es kommt uns vor, daß beide hier genannten Eigentümlichkeiten damit zusammenhängen, daß die in § 1 gegebene theoretische Diskussion des fraglichen Effektes noch einer Erweiterung bedarf. Wir haben dort angenommen, daß die Phasenverschiebung der Streuwelle in allen Richtungen dieselbe ist. Dem ist nicht mehr so, wenn wir z. B. annehmen, daß jede Elektronenschale mit ihrem eigenen Atomfaktor und ihrer eigenen Phasenverschiebung streut. Für unseren Zweck genügt es, allein die K-Elektronen des Zinks mit ihren eigenen α_K und β_K separat zu nehmen und alle übrigen Elektronen dieses Atoms zusammenzufassen, während eine solche Trennung beim Schwefel unnötig ist. Aus der unten folgenden Rechnung ergibt sich, daß dadurch besonders für Linien in der unmittelbaren Nähe der Zink-K-Kante wie die Linie Au $L\alpha_1$ der Effekt größer ausfällt, als aus der theoretischen Auffassung des § 1 folgen würde. Man sieht nun auch leicht ein, daß die zweite obengenannte Eigentümlichkeit, nämlich daß der gesuchte Effekt in der dritten Ordnung etwas stärker auftritt als in der ersten Ordnung, sich in derselben Weise erklären läßt. Es nimmt doch der Atomfaktor bei größerem Streuwinkel ziemlich stark ab, der Beitrag der K-Elektronen zu dem Atomfaktor ist aber wegen der geringen räumlichen Ausbreitung der K-Schale viel weniger vom Streuwinkel abhängig. In dritter Ordnung haben dadurch beim Zink die K-Elektronen auf das totale Streuvermögen des Atoms einen relativ viel größeren Einfluß. Da gerade sie für den von uns gesuchten Effekt verantwortlich sind, darf es also nicht wundern, wenn der Effekt in dritter Ordnung stärker ausgesprochen ist als in erster Ordnung.

Wir werden deshalb jetzt die Rechnung von § 1 noch einmal durchführen unter der Annahme, daß die K-Elektronen des Zinks separat zu behandeln sind. Die Ergebnisse sind dann etwas verschieden von denen des § 1 und stimmen, wie wir sehen werden, besser mit den experimentellen Zahlen.

Den Ausgangspunkt der Betrachtungen von § 1 bildete die Formel (3):

$$4\pi P = -2(\alpha + i\beta)E.$$

Anstatt der dort angegebenen Werte von α und β, die sich auf den Ablenkungswinkel Null beziehen, haben wir jetzt die analogen Größen für die endlichen Ablenkungswinkel der Kristallreflexionen erster und dritter

Ordnung zu berechnen, welche a und b genannt seien, so daß jetzt maßgebend ist eine „Polarisation" P, gegeben durch:

$$4\pi P = -2(a + ib)E,$$

wo a und b im allgemeinen Funktionen des Ablenkungswinkels sind. Um Anschluß an die übliche Bezeichnungsweise zu bekommen, werden wir nicht mit a und b rechnen, sondern mit dem sogenannten Atomfaktor F, der angibt, wie sich $a + ib$ verhält zu dem Betrag, den ein einzelnes freies Elektron pro Atom liefern würde. Dieser letzte Betrag läßt sich leicht angeben*, fällt jedoch wieder aus unseren hiesigen Rechnungen heraus, da wir nur Verhältnisse brauchen. Der Atomfaktor würde bei Vernachlässigung der Eigenfrequenzen und der Wegunterschiede im Atom einfach die Zahl der Elektronen sein. In unserem Falle ist er jedoch eine komplexe Zahl $F' + iF''$, die wir jetzt berechnen werden.

Für Zink haben wir dabei, wie oben angeführt wurde, die K-Elektronen separat zu betrachten, während es genügt, alle übrigen Elektronen zusammenzufassen. Wir schreiben dementsprechend für Zink:

$$F' = F'_K + F'_R \text{ und } F'' = F''_K + F''_R,$$

wo der Buchstabe K sich auf die K-Elektronen und der Buchstabe R sich auf die übrigen Elektronen bezieht. Für die Berechnung der F'_K wurde die folgende Formel benutzt:

$$F'_K = n_K\left(1 + \frac{\ln|x^2 - 1|}{x^2}\right), \qquad (4)^{**}$$

wo n_K die Anzahl der K-Elektronen im Atom bedeutet, während $x = \lambda_K/\lambda$ (λ_K = Wellenlänge der Zink-K-Kante, λ ist die bei der Reflexion benutzte Wellenlänge). Für n_K wurde der Wert 1,8 angenommen, da man mit diesem den richtigen Wert für den Absorptionskoeffizienten bekommt***. Es wurde also angenommen, daß F'_K sowohl in dritter als in erster Ordnung den in Formel (4) gegebenen Wert hat. Weiter** ist:

$$\frac{F''_K}{F'_K} = \frac{\beta_K}{\alpha_K} = \frac{\pi}{x^3}\,\frac{1}{1 + \dfrac{\ln|x^2 - 1|}{x^2}}, \qquad (5)$$

---

* Nämlich: $2{,}71 \cdot 10^{-6}\,\frac{\varrho Z}{A}\,\lambda_{\text{Å}}^3$, wo ϱ die Dichte, Z die Atomnummer und A das Atomgewicht der Substanz ist.

** J. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479, 1928 [Formel (9)].

*** Vgl. J. A. Prins, l. c.; S. J. M. Allen, Phys. Rev. **28**, 907, 1926; R. A. Houstoun, Phil. Mag. **2**, 512, 1926; R. de L. Kronig, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 547, 1926; F. K. Richtmyer, Phil. Mag. **4**, 1296, 1927.

wo x dieselbe Bedeutung wie oben hat. Der arc tg des Ausdrucks (5) ergibt die Phasenverschiebung der K-Streuwelle gegenüber der Primärwelle. Diese Funktion ist graphisch dargestellt in Fig. 11.

Bei der Berechnung von F'_R wurde in folgender Weise vorgegangen: Von Bragg und West* sind die Atomfaktoren für zehn Elemente von Sauerstoff bis Eisen berechnet. Wir haben für Zn ihre Werte extrapoliert und finden für die erste Ordnung der 111-Fläche der Zinkblende $\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}16\right)$ bzw. dritte Ordnung $\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}485\right)$ die Werte 22 bzw. 13,3. Weder bei der Berechnung der Atomfaktoren von Bragg und West noch bei der experimentellen Prüfung, wo ziemlich harte Strahlung (Rh$K\alpha$) benutzt wurde,

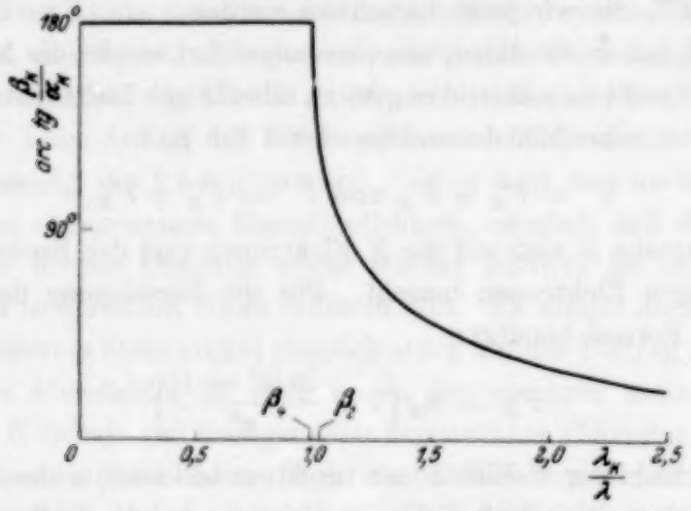


Fig. 11. Phasenverschiebung der K-Streuwelle an beiden Seiten der K-Kante. Die zwei angegebenen Linien (W $L\beta_4$ und β_2) grenzen das im vorhergehenden untersuchte Spektralgebiet ab.

hat man sich beschäftigt mit den besonderen Umständen, welche in der Nähe einer Absorptionskante des abbeugenden Elementes auftreten. Wir können deshalb annehmen, daß obenstehende Zahlen auch für Linien in der Nähe der K-Kante des Zinks gelten, insoweit es nicht die K-Elektronen betrifft. Für die K-Elektronen wollen wir 1,3 in Abzug bringen und nehmen deshalb $F'_R = 20{,}7$ in erster Ordnung und $F'_R = 12{,}0$ in dritter Ordnung.

Was F''_R für Zink anbelangt, läßt diese sich aus dem Absorptionskoeffizienten für Ablenkungswinkel Null zu 0,6 berechnen. Es wurde angenommen, daß diese Größe im selben Maße wie F'_R vom Abbeugungswinkel

* W. L. Bragg und J. West, ZS. f. Krist. **69**, 118, 1929.

abhängt. Für die erste Ordnung finden wir also $F_R^{II} = \frac{20,7}{28} \cdot 0,6 = 0,4$, für die dritte Ordnung $F_R^{II} = \frac{12,0}{28} \cdot 0,6 = 0,3$. Übrigens haben diese kleinen Zahlen auf das Endresultat einen geringen Einfluß. Wir kommen in dieser Weise zu Tabelle 8.

Tabelle 8. F-Werte für Zink.

Linie		F_K^I	F_K^{II}	arc tg $\frac{F_K^{II}}{F_K^I}$	1. Ordnung F^I	1. Ordnung F^{II}	1. Ordnung arc tg $\frac{F^{II}}{F^I}$	3. Ordnung F^I	3. Ordnung F^{II}	3. Ordnung arc tg $\frac{F^{II}}{F^I}$
W-$L\beta_4$	1298,8	— 3,5	0	180°	17,2	0,4	1° 20′	8,5	0,3	2°
Au-$L\alpha_2$	1285,02	— 5,3	0	180	15,4	0,4	1 30	6,7	0,3	3 30′
W-$L\beta_1$	1279.2	— 6,1	4,1	146	14,6	4,5	17 20	5,9	4,4	36 40
Au-$L\alpha_1$	1273,77	— 4,3	4,1	136	16,4	4,5	15 20	7,7	4,4	29 40
W-$L\beta_3$	1259,9	— 3,0	4,0	127	17,7	4,4	14 0	9,0	4,3	25 30
W-$L\beta_2$	1242,0	— 2,1	3,8	118	18,6	4,2	12 40	9,9	4,1	22 30

Für Schwefel haben wir aus der oben zitierten Tabelle von Bragg und West die Werte $|F| = 12$ in erster Ordnung und $|F| = 6$ in dritter Ordnung interpoliert. Für arc tg $\frac{F^{II}}{F^I} = \text{arc tg}\frac{\beta}{\alpha}$ berechnet sich, wie in § 1 ausgeführt wurde, 1° 20′.

Wir haben nun noch den Strukturfaktor für Reflexionen in erster und dritter Ordnung an der Oktaederfläche der Zinkblende zu berechnen. Wir nennen den Absolutwert $|F|$ für Zink F_{Zn}, für Schwefel F_S und den Strukturfaktor des ZnS für Reflexionen an der 111-Fläche F_{ZnS}. Wir haben jetzt die Größen F_{Zn} und F_S mit Berücksichtigung der gegenseitigen Phasendifferenz zusammenzusetzen. Diese Phasendifferenz setzt sich zusammen aus der Differenz φ, der eben berechneten arc tg $\frac{F^{II}}{F^I}$ für Zn und S und der geometrischen Phasendifferenz, die in erster und dritter Ordnung (siehe § 1) $\pm 90°$ beträgt. Deshalb gilt:

$$F_{ZnS}^2 = F_{Zn}^2 + F_S^2 \pm 2 F_{Zn} F_S \sin\varphi. \qquad (6)$$

In der ersten Ordnung gilt das Pluszeichen für die Reflexion B der Fig. 1 und das Minuszeichen für die Reflexion A. In dritter Ordnung liegt die Sache gerade umgekehrt.

Wir wollen den in der Tabelle 9 enthaltenen Zahlen keinen großen Wert beilegen. Wenn z. B. die Lage der Zn-K-Kante relativ zu den Linien Au-$L\alpha_2$ und W-$L\beta_1$ ein wenig anders angenommen wird, würden sich besonders die Werte für diese ganz nahe an der Kante liegenden Linien be-

Tabelle 9.
Strukturfaktor der Oktaederflächen der ZnS.

Linie	F_{Zn}	F_S	φ	$F_{ZnS\,(A)}$	$F_{ZnS\,(B)}$	$\frac{F_{ZnS\,(B)}}{F_{ZnS\,(A)}}$
1. Ordnung:						
W-$L\beta_4$ . .	1298,8	17,2	12	0	21,0	1
Au-$L\alpha_2$ . .	1285,02	15,2	12	0	19,4	1
W-$L\beta_1$ . .	1279,2	15,1	12	16° 0′	16,5 | 21,7	1,31
Au-$L\alpha_1$ . .	1273,77	16,7	12	14 0	17,9 | 22,9	1,28
W-$L\beta_3$ . .	1259,9	18,2	12	12 40	19,5 | 23,9	1,23
W-$L\beta_2$ . .	1242,0	19,0	12	11 20	20,4 | 24,4	1,20
3. Ordnung:						
W-$L\beta_4$ . .	1298,8	8,5	6	0	10,4	1
Au-$L\alpha_2$ . .	1285,02	6,7	6	1°	9,0	1
W-$L\beta_1$ . .	1279,2	7,1	6	35 20′	11,7 | 6,1	1,92
Au-$L\alpha_1$ . .	1273,77	8,6	6	28 20	12,6 | 7,9	1,60
W-$L\beta_3$ . .	1259,9	9,9	6	24 10	13,5 | 9,3	1,45
W-$L\beta_2$ . .	1242,0	10,8	6	21 10	14,0 | 10,3	1,36

trächtlich ändern. Wir meinen aber, daß die Tabelle von verschiedenen experimentell gefundenen Eigentümlichkeiten in ausgezeichneter Weise Rechenschaft gibt. Erstens bekommen wir in Übereinstimmung mit dem Experiment einen größeren Unterschied im Reflexionsvermögen der beiden Oktaederflächen als nach der einfachen Theorie des § 1. Zweitens werden wir auch der Tatsache gerecht, daß dieser Unterschied in dritter Ordnung größer ist als in erster Ordnung.

Eine dritte Eigentümlichkeit, die wir noch nicht erwähnt haben, geht aus der unteren Zeile der Tabelle 7 hervor: es ist die Tatsache, daß der Unterschied zwischen beiden Oktaederflächen so rasch abnimmt, wenn man Linien etwas weiter zu der harten Seite der Zn-Kante zum Vergleich benutzt. Nach den theoretischen Überlegungen des § 1 würde dieser Unterschied nur ganz allmählich kleiner werden müssen. Falls wir aber die K-Elektronen des Zinks, so wie wir es bei der Berechnung der Tabelle 9 gemacht haben, mit ihren eigenen α und β separat nehmen, wird man auch dieser Eigentümlichkeit gerecht, wie aus einem Vergleich von Tabelle 9 mit 7 hervorgeht.

Der ziemlich guten Übereinstimmung zwischen den Zahlen der letzten Spalte der Tabelle 9 und denjenigen der unteren Zeile der Tabelle 7 wollen wir keinen allzugroßen Wert beilegen. Denn wir hätten eher erwartet, daß die Quadrate der in der letzten Zeile der Tabelle 9 stehenden Zahlen mit den beobachteten Intensitätsverhältnissen stimmen würden. Vielleicht müssen wir hieraus schließen, daß auch die Rechnung dieses Paragraphen

nicht ganz der Wirklichkeit entspricht. Es wäre z. B. durchaus möglich, daß der wirkliche Sachverhalt zwischen den beiden in § 1 und 4 gegebenen Auffassungen liegt.

Zusammenfassend können wir sagen, daß alle hier besprochenen Eigentümlichkeiten darauf hinweisen, daß nicht nur die Amplitude, sondern auch die Phase der von einem Atom gestreuten Röntgenwelle vom Ablenkungswinkel abhängig ist. Die bei der Berechnung der Tabelle 9 benutzte Methode bringt diese Abhängigkeit jedenfalls qualitativ richtig zum Ausdruck.

Zum Schluß möchten wir Herrn Dr. P. Terpstra für seine freundliche Beratung, was die in § 2, II beschriebene Zinkblende betrifft, herzlichst Dank sagen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit, Mai 1930.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Zertrümmerungsversuche an Bor mit α-Strahlen von RaC'.

Von **H. Fränz** in Charlottenburg.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1930.)

Mit dem Multiplikationszähler von Geiger und Klemperer in Verbindung mit einem geeigneten Röhrenverstärker und einem Oszillographen werden Zertrümmerungsversuche an Bor mit α-Strahlen von RaC' sowie von Po nach der Rückwärtsmethode ausgeführt. In beiden Fällen werden zwei deutlich getrennte H-Strahlengruppen gefunden, von denen die längere eine neue dritte Gruppe des Bors darstellen dürfte.

1. Ziel der Versuche. In den letzten Jahren sind eine Reihe von Methoden zum Nachweis von Atomtrümmern entwickelt worden, die es gestatten, die einzelnen H-Teilchen objektiv zu registrieren. Die Methoden von Greinacher* und von Ortner und Stetter** verstärken den Ionisationsstromstoß, den ein H- oder α-Teilchen hervorruft, mit einem Röhrenverstärker bis zur Meßbarkeit, im Multiplikationszähler von Geiger und Klemperer*** wird die Verstärkung durch Stoßionisation bewirkt, das Hoffmannsche Elektrometer**** schließlich ist empfindlich genug, um den Stromstoß, den ein Einzelteilchen erzeugt, direkt anzuzeigen. Bei allen diesen Methoden ist die Größe des Ausschlags am Anzeigeinstrument proportional der Ionisation, die das Strahlenteilchen erzeugt; sie sprechen daher quantitativ auf α- und H-Teilchen an, dagegen praktisch nicht auf einzelne β-Teilchen, da deren Ionisierungsvermögen zu klein ist. Die Anwendung dieser objektiven Methoden an Stelle der früher fast ausschließlich verwendeten Szintillationsmethode scheint zu einer Klärung der Widersprüche zu führen, die zwischen den Versuchsergebnissen verschiedener Autoren über die Ausbeuten bei der Zertrümmerung von Atomen durch α-Teilchen bestanden.

Soweit mit den genannten Methoden bisher Zertrümmerungsversuche ausgeführt worden sind†, hat man als α-Strahler stets das von β- und γ-Strahlen freie Polonium benutzt, dessen α-Strahlen jedoch verhältnismäßig langsam sind. Will man energiereichere α-Strahlen verwenden,

* H. Greinacher, ZS. f. Phys. **36**, 364, 1926.
** G. Ortner und G. Stetter, ebenda **54**, 449, 1929.
*** H. Geiger und O. Klemperer, ebenda **49**, 753, 1928.
**** G. Hoffmann und H. Pose, ebenda **56**, 405, 1929.
† H. Pose, Phys. ZS. **30**, 780, 1929; ZS. f. Phys. **60**, 156, 1930; G. Stetter, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 46, 1929.

so kommen unglücklicherweise nur Präparate in Betracht (RaC und ThC), die außer α-Strahlen eine intensive β, γ-Strahlung emittieren. Diese β, γ-Strahlung wird sich aber im allgemeinen störend bemerkbar machen, auch wenn die Versuchsanordnung auf einzelne β-Teilchen nicht anspricht. Denn infolge der großen Seltenheit der Zertrümmerungsvorgänge muß man damit rechnen, daß etwa 10^4 bis 10^5 β-Teilchen pro Sekunde in den Zählraum gelangen, wenn die Häufigkeit der H-Teilchen einigermaßen zur Beobachtung ausreichen soll. Solange die Dauer eines Einzelausschlages sehr groß gegen 10^{-5} sec ist, werden sich unter diesen Umständen die unmerklich kleinen Ausschläge sehr viele β-Teilchen addieren und einen durchaus merklichen Dauerausschlag hervorrufen. Da die Zahl der β-Teilchen statistische Schwankungen aufweist, ist dieser Ausschlag nicht konstant. Seine Schwankungen sind, wie man leicht einsieht, um so größer, je träger die Beobachtungsanordnung ist. Damit also unter diesen Schwankungen die Einzelausschläge der H- und α-Strahlen nicht verschwinden, muß die Ausschlagdauer so kurz wie möglich gemacht werden.

Mit dem Multiplikationszähler von Geiger und Klemperer ließ sich in der Tat eine Anordnung herstellen, bei der die Ausschlagdauer nicht mehr als 10^{-3} sec beträgt. Mit dieser Anordnung konnte nach der Rückwärtsmethode eine Absorptionskurve von H-Teilchen aufgenommen werden, die durch Zertrümmerung von Bor mit RaC′-α-Strahlen erzeugt wurden. Mit der gleichen Apparatur wurde auch die entsprechende Kurve bei Verwendung von Po-α-Teilchen aufgenommen.

2. Die Anordnung zur Zählung von H-Teilchen. Geiger und Klemperer haben gezeigt, daß in einem Spitzenzähler die Ionisierung, die ein α-Teilchen auf seinem Wege durch einen gewissen Bereich des Zählers erzeugt, durch Stoßionisation proportional verstärkt wird, wenn man an das Zählergehäuse eine geeignete, nicht zu hohe negative Spannung legt. Ein solcher Zähler spricht also auf α- und H-Teilchen, aber nicht merklich auf einzelne β-Teilchen an, da die Ionisierungsdichte für β-Teilchen etwa 100 bis 1000 mal kleiner ist als für α-Teilchen. In der einfachen Anordnung, wobei die Zählerspitze mit einem empfindlichen Einfadenelektrometer und über einen hohen Widerstand mit dem geerdeten positiven Pol der Spannungsquelle verbunden ist, ist der Multiplikationszähler aber aus den oben angeführten Gründen zu träge für Atomzertrümmerungsversuche mit RaC. Zur Verkürzung der Ausschlagdauer wurde nun einerseits der Stromstoß im Zähler selbst möglichst schnell gemacht; das ließ sich durch Füllen des Zählers mit Wasserstoff erreichen, da in Wasserstoff bekanntlich die Ionenbeweglichkeit besonders groß ist. Der Druck im Zähler betrug

790 mm Hg. Andererseits wurde als möglichst trägheitsfreies Anzeigeinstrument ein Siemensscher Schleifenoszillograph mit einer Eigenfrequenz von 2000 Perioden pro Sekunde benutzt. Ein Oszillograph mit so hoher Eigenfrequenz ist aber verhältnismäßig unempfindlich. Außerdem mußte der Ableitungswiderstand am Zähler möglichst klein gemacht werden, so daß an der Spitze nur sehr kleine Spannungen auftreten. Infolgedessen war eine Verstärkung durch einen dreistufigen Röhrenverstärker erforderlich*.

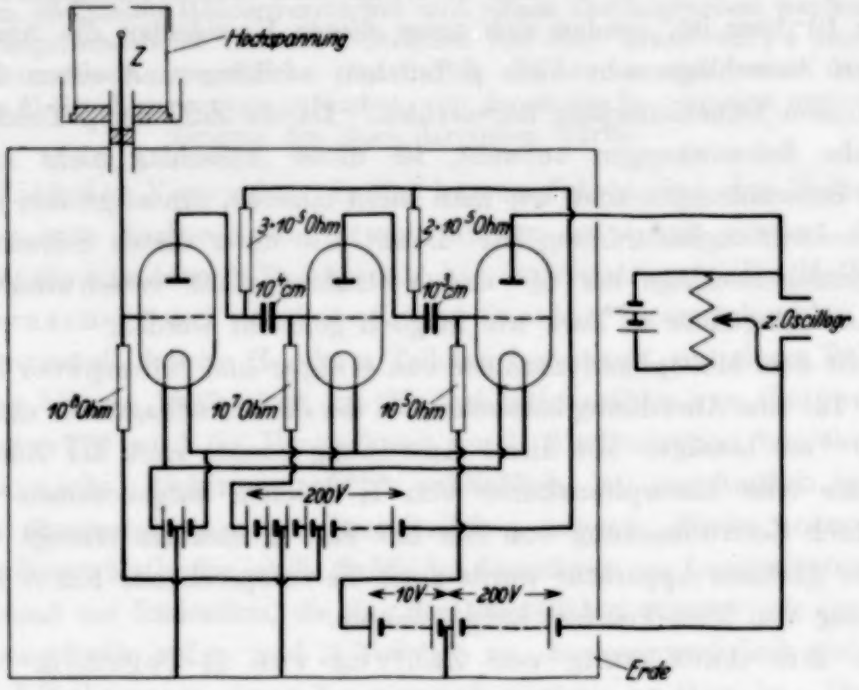


Fig. 1.

Fig. 1 stellt die ganze Anordnung schematisch dar. Z ist der Multiplikationszähler. Das Gehäuse ist aus einem Graphitrohr hergestellt, damit dort von den γ-Strahlen des Ra C-Präparats möglichst wenig Sekundärstrahlen ausgelöst werden. Das Rohr, dessen Innendurchmesser etwa 5 cm beträgt, ist oben mit einer Messingkappe abgeschlossen. In der Mitte der Kappe befindet sich ein kreisrundes Fenster von 8 mm Durchmesser, verschlossen mit einer Folie geeigneter Dicke. Als Spitze dient eine polierte Stahlkugel von 2 mm Durchmesser, deren Abstand von der Vorderfläche des Zählers 15 mm beträgt. An das Zählergehäuse wird eine negative Spannung von etwa 5000 Volt gelegt.

* Eine kurze Beschreibung der Zählanordnung wurde bereits in einem Vortrag auf dem Physikertag in Prag gegeben. Vgl. Phys. ZS. **30**, 810, 1929.

Der Verstärker ist ein kapazitiv gekoppelter Widerstandsverstärker, jedoch mit besonders für den vorliegenden Zweck gewählten Größen der Widerstände und Kondensatoren. Wenn man nämlich in einem solchen Verstärker Widerstände und Kapazitäten der üblichen Größe benutzt, erhält man viel zu lange Ausschläge. Die Form und Dauer der Ausschläge hängt in komplizierter Weise von den Abklingzeiten ab, in denen die Aufladungen der Kapazitäten über die Widerstände abfließen. Für bestimmte Spezialfälle haben Ortner und Stetter* und Bothe** diese recht unübersichtlichen Abhängigkeiten berechnet. Praktisch ist man gezwungen, für den dreistufigen Verstärker die geeigneten Größen durch reines Probieren zu finden. Nach längeren Versuchen erschien schließlich folgende Lösung geeignet: An der Zählerspitze, die direkt mit dem Gitter der ersten Röhre (Valvo H 406 Spezial) verbunden ist, wurde die Abklingzeit so kurz gemacht, wie es möglich war, ohne daß die am Gitter auftretenden Spannungen allzu klein wurden. Zwischen der ersten und zweiten Röhre ist die Abklingzeit dann sehr lang, zwischen der zweiten und dritten wieder möglichst kurz***. DieGrößen der verwendeten Schaltelemente sind in die Fig. 1 eingetragen. Die zweite Röhre ist vom gleichen Typ wie die erste, die Endröhre ist eine Telefunkenröhre RE 134. Für die ersten beiden Röhren wurde eine gemeinsame Anodenbatterie aus Trockenelementen, für die dritte eine kleine Akkumulatorenbatterie benutzt. An das Gitter der ersten Röhre mußte eine positive Vorspannung gelegt werden, da sonst durch den Ionengitterstrom bei der Verstärkung der kurzen Spannungsstöße Verzögerungen entstanden****.

Fig. 2.

Der ganze Verstärker, einschließlich aller Batterien, und vor allem die Verbindung mit der Zählerspitze sind sorgfältig elektrostatisch geschützt. Im Anodenkreis der letzten Röhre liegt der Oszillograph; der Anodenruhestrom von einigen 20 mA ist durch eine Potentiometeranordnung kompensiert. Die Ausschläge des Oszillographen wurden auf Papierfilm registriert. In Fig. 2 ist das Oszillogramm eines Einzelausschlages wiedergegeben. Die Gesamtdauer des Ausschlages, der nach beiden Seiten der

---

* G. Ortner und G. Stetter, ZS. f. Phys. **54**, 461, 1929.

** W. Bothe, ebenda **59**, 1, 1929.

*** Durch den langsamen Vorgang in der zweiten Stufe werden die Verhältnisse vereinfacht, da er wegen des folgenden schnellen im Anodenkreis der letzten Röhre praktisch nicht zur Geltung kommt.

**** Vgl. H. Rosenberg, Naturwissensch. **9**, 359, 1921.

Ruhelage pendelt*, ist etwa 10^{-3} sec. Bei dieser Ausschlagdauer erzeugen in den Atomzertrümmerungsversuchen die β-Teilchen zwar immer noch einen merklichen Effekt, aber er ist doch bereits so klein, daß eine Zählung von H-Teilchen möglich ist.

Die beschriebene Anordnung wurde nun zunächst daraufhin geprüft, ob die Größe eines Ausschlages der Ionisierung durch das Strahlenteilchen proportional ist. In den Zähler trat axial ein schmales Bündel Ra C'-α-Strahlen ein, deren Restreichweite durch Einschalten von Folien geändert werden konnte. Es zeigte sich, daß die Streuung der Ausschlaggrößen um die häufigste Größe etwa normal, die Zahl der Ausschläge bis dicht an das Ende der Reichweite konstant war**. Die mittlere Ausschlaggröße wies die aus der Braggschen Kurve bekannte Abhängigkeit von der Reichweite auf. Für Teilchen, die an verschiedenen Stellen und mit verschiedener Richtung durch das Zählerfenster treten, hängt die Ausschlaggröße natürlich von der Länge des Weges durch das Kraftfeld im Zähler ab. Bei α-Teilchen, die unter einem Winkel von 33° gegen die Zählerachse an verschiedenen Stellen des Zählerfensters von 8 mm Durchmesser eintraten, variierten die Ausschlaggrößen maximal im Verhältnis 1 : 2.

Eine Absorptionskurve von natürlichen H-Teilchen, die von Ra C'-α-Teilchen in Paraffin ausgelöst wurden, zeigte schließlich, daß auch H-Teilchen sehr kurzer Reichweite noch registriert werden. Es ergab sich für diese H-Teilchen eine maximale Reichweite von 32 cm**.

3. Versuchsanordnung für Atomzertrümmerung. Mit der im vorstehenden beschriebenen Zählanordnung wurden zuerst Versuche unternommen, Atomtrümmer nachzuweisen, die von Ra C'-α-Teilchen in Aluminium ausgelöst wurden. Da jedoch beim Aluminium wegen der kleinen Ausbeuten und der großen Reichweiten der Atomtrümmer die Versuchsbedingungen verhältnismäßig ungünstig waren, wurden die Versuche vorläufig wieder abgebrochen und statt dessen Versuche an Bor ausgeführt, bei dem günstigere Verhältnisse vorliegen. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 3 dargestellt. Das Ra B + C-Präparat P befand sich, um radioaktive Verseuchung zu vermeiden, in einem von dem übrigen Apparat völlig getrennten Raum, der „Laterne" L. Die konisch geformte Laterne hatte zwölf mit einer Zaponfolie von 0,55 cm Luftäquivalent überspannte Fenster; nach unten, dem Zähler zu, war sie durch einen Bleikegel K ver-

* Das Pendeln nach beiden Seiten der Ruhelage ist durch die Vorgänge im Verstärker, nicht etwa durch ein Schwingen des Oszillographen bedingt. Der Oszillograph war überaperiodisch gedämpft.

** Vgl. Phys. ZS. **30**, 810, 1929.

schlossen, der die primären β- und zum Teil auch die γ-Strahlen vom Zähler fernhielt. Das Präparat befand sich 3,0 cm über dem Zähler. Durch die Fenster der Laterne gelangten die α-Strahlen zu dem zu zertrümmernden Bor *BB*. Auf einer geeignet geformten Aluminiumfolie war durch Aufschlemmen mit destilliertem Wasser eine möglichst gleichmäßige Schicht aus amorphem Bor von Kahlbaum* von mehr als 7 cm Luftäquivalent

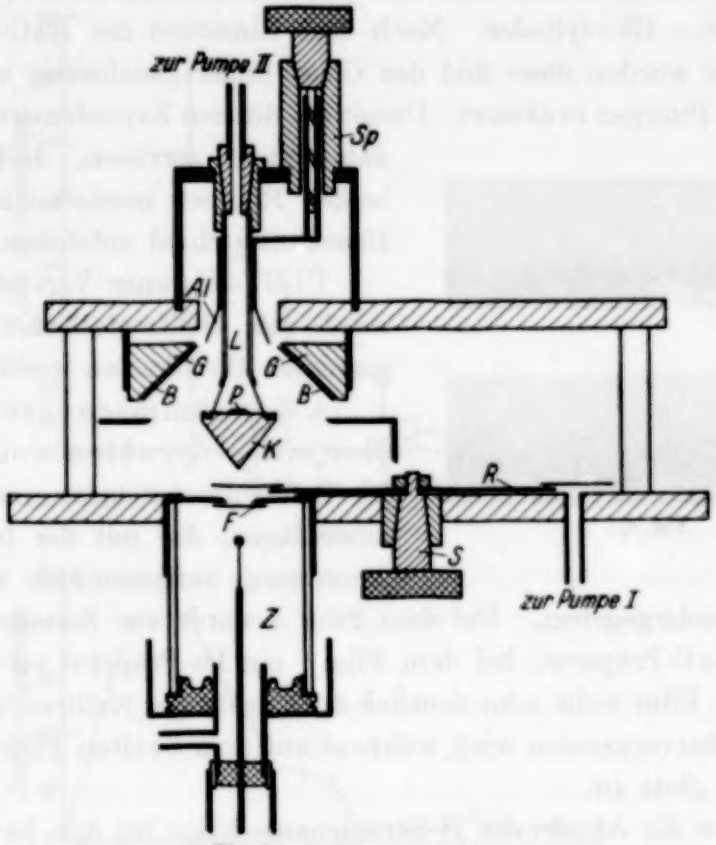


Fig. 3.

hergestellt worden. Die Aluminiumfolie mit dem Bor wurde auf einem konischen Graphitring *GG* befestigt, der koaxial mit der Laterne in den Apparat eingesetzt wurde. Der Konus hatte oben einen Durchmesser von 3,0 cm, unten von 7,0 cm, seine Höhe betrug 2,0 cm. Der untere Rand befand sich 0,5 cm über dem RaC-Präparat. Ein Teil der vom Bor nach unten ausgehenden H-Strahlen gelangt in den bereits im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Zähler *Z*, dessen Fenster *F* mit einer Aluminiumfolie von 7,00 cm Luftäquivalent verschlossen war. Der mittlere Winkel zwischen α- und H-Strahlen betrug 143°.

* Das Bor war durch sorgfältiges Auswaschen mit Alkohol von einer Borsäureverunreinigung befreit worden.

Die α-Strahlen konnten zur Bestimmung des Nulleffektes mit dem Aluminiumkonus *Al* von 7 cm Luftäquivalent vollständig abgeschirmt werden, der mit Hilfe der Spindel *Sp* über die Laterne geschoben wurde. Zur Absorption der H-Strahlen dienten Al-Folien von abgestufter Dicke, die auf dem Rad *R* angebracht waren und durch Drehen des Schliffes *S* nacheinander über das Zählerfenster *F* gebracht werden konnten. Die ganze Anordnung befand sich in einem mit zwei Aluminiumplatten verschlossenen, evakuierbaren Glaszylinder. Nach dem Einsetzen des RaC-Präparats in die Laterne wurden diese und der Glaszylinder gleichzeitig mit zwei verschiedenen Pumpen evakuiert. Damit die dünnen Zaponfenster der Laterne dabei nicht zerrissen, durfte zwischen beiden Räumen niemals ein erheblicher Druckunterschied entstehen.

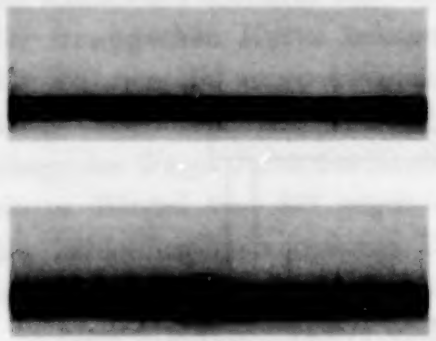


Fig. 4.

Über die ganze Versuchsanordnung wurde als elektrostatischer Schutz ein geerdeter Blechkasten gestülpt.

4. Zertrümmerungsversuche an Bor mit α-Strahlen von RaC′ und Po. Zwei Filmausschnitte mit H-Strahlenausschlägen, die mit der beschriebenen Anordnung aufgenommen wurden, sind in Fig. 4 wiedergegeben. Bei dem Film *a* wurde zur Zertrümmerung des Bors ein RaC-Präparat, bei dem Film *b* ein Po-Präparat verwendet. Auf dem ersten Film sieht man deutlich die Unruhe der Nullinie, die durch die β-Strahlen hervorgerufen wird, während auf dem zweiten Film die Nullinie vollständig glatt ist.

Um nun die Anzahl der H-Strahlenausschläge bei den RaC-Versuchen festzustellen, genügt es nicht, einfach die Zahl der deutlich als solche erkennbaren Ausschläge abzuzählen. Es zeigte sich nämlich, daß einige der Ausschläge so klein sind, daß sie in der β-Strahlenunruhe verschwinden. Diese Tatsache bedeutet nun nicht etwa einen Nachteil des Multiplikationszählers gegenüber der Szintillationsmethode. Denn auch bei der Szintillationsmethode dürfte ein Teil der Lichtblitze in der allgemeinen Aufhellung des Schirmes verschwinden, die durch die β-Strahlung hervorgerufen wird*. Die registrierende Methode hat aber den wesentlichen Vorteil, daß sich bei ihr die Zahl der nicht mehr beobachtbaren kleinen Ausschläge

* Die Szintillationsmethode besitzt zwar im Gegensatz zum Zähler ein räumliches Auflösungsvermögen, dafür beträgt aber das zeitliche Auflösungsvermögen des Auges nur etwa $^1/_7$ sec gegenüber $^1/_{1000}$ sec beim Zähler.

durch eine Extrapolation abschätzen läßt, und zwar dadurch, daß man die Häufigkeit der verschiedenen Ausschlaggrößen bestimmt. Fig. 5 zeigt eine solche Statistik der Ausschlaggrößen. Die ausgezogene Linie *a* gibt die Zahl der Ausschläge bei freiem α-Strahlenpräparat an, die gestrichelte Linie *b* die Zahl der Ausschläge in der gleichen Zeit bei abgedecktem Präparat, den Nulleffekt; die Anzahl der Ausschläge, die größer als 9 mm waren

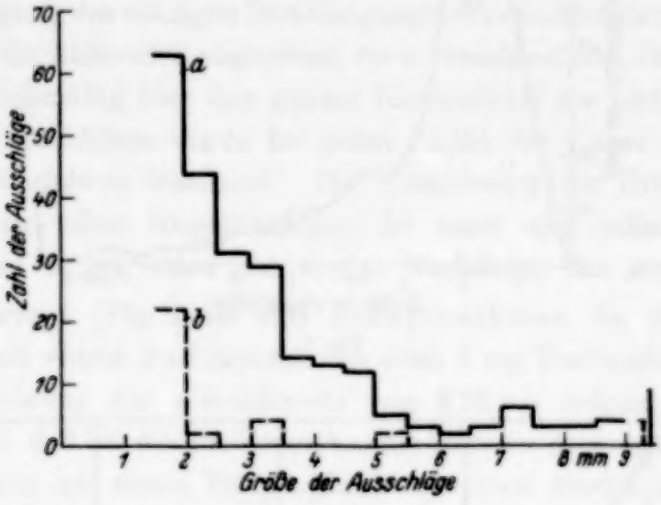


Fig. 5.

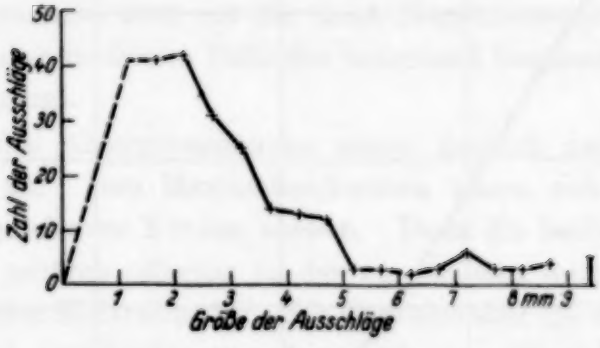


Fig. 6.

und über den Rand des Films hinausgingen, ist in dieser und den folgenden Figuren durch eine senkrechte Linie am Ende der Kurve dargestellt. Der Nulleffekt wurde stets bei der Aufnahme einer Absorptionskurve bei jeder Registrierung für jede Absorptionsstufe gesondert bestimmt. Man sieht, daß im Nulleffekt oberhalb 2 mm nur sehr wenig Ausschläge vorhanden sind, dagegen eine beträchtliche Zahl zwischen 1,5 und 2 mm, die bereits im wesentlichen von der β-Strahlung herrühren. Nach noch kleineren Ausschlaggrößen zu würde sowohl die Kurve *b* wie die Kurve *a* rasch ansteigen: hier verhindert die β-Strahlenunruhe vollends eine Auswertung.

Um nun die Zahl der Ausschläge, die kleiner als 1,5 mm sind, abzuschätzen, wurde die Differenz zwischen den Kurven *a* und *b* gebildet; sie ist in Fig. 6 in etwas anderer Form aufgetragen. Diese Kurve wurde nun nach dem Schema, das aus dem gestrichelten Kurventeil erkennbar ist,

Fig. 7.

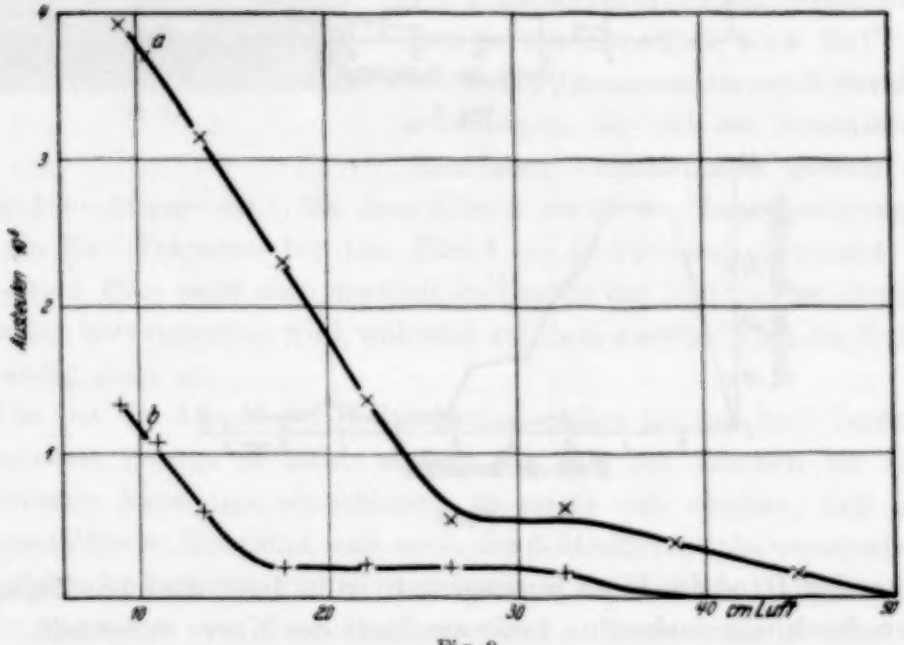


Fig. 8.

bis zur Ausschlaggröße Null extrapoliert und die Gesamtzahl der Ausschläge durch Integration bestimmt. Daß bei diesem Extrapolationsverfahren keine sehr großen Fehler für die Bestimmung der Gesamtzahl der Ausschläge entstehen werden, zeigt die Statistik in Fig. 7, die sich auf einen Versuch mit einem Po-Präparat bezieht. Hier konnten auch die

kleineren Ausschläge ausgemessen werden, und es zeigt sich, daß ihre Häufigkeit in der Tat nach Null hin rasch abnimmt.

Die Kurve *a* in Fig. 8 stellt nun eine Absorptionskurve der H-Strahlen dar, die von α-Teilchen der Reichweite 6,4 cm aus einer dicken Borschicht unter einem mittleren Winkel von 143° gegen die α-Richtung ausgelöst werden. Als Abszisse sind die Dicken der Absorber im Wege der H-Strahlen, unter Berücksichtigung des schrägen Strahlenganges für den Mittelstrahl berechnet, als Ordinate die Ausbeuten angegeben, die so errechnet sind, als ob die Atomtrümmer gleichmäßig über den ganzen Raumwinkel 4π verteilt sind. Die Zahl der H-Ausschläge wurde für jeden Punkt der Kurve nach dem geschilderten Verfahren bestimmt. Die Ausmessung der Größe sämtlicher Ausschläge auf allen Registrierfilmen ist zwar sehr mühsam und zeitraubend, aber es ist bisher das einzige Verfahren, das zum Ziele führt.

Die Kurve *b* (Fig. 8) ist eine Absorptionskurve, die in der gleichen Apparatur mit einem Po-Präparat von etwa 8 mg Radiumäquivalent* bei voller Ausnutzung der α-Reichweite von 3,93 cm aufgenommen wurde. Es zeigte sich, daß bei den Po-Versuchen die Zahl der Ausschläge einwandfrei durch Abhören mit einem Telephonhörer bestimmt werden konnte, der an die Stelle des Oszillographen trat; denn die Zahl der akustisch gezählten Ausschläge stimmte stets mit der durch Registrieren gewonnenen überein. Es wurde daher in diesem Falle das bedeutend bequemere akustische Verfahren bevorzugt.

Die beiden Absorptionskurven zeigen deutlich zwei Gruppen** von H-Strahlen an. Ihre Maximalreichweiten lassen sich jedoch nicht aus den wiedergegebenen Kurven ablesen. Denn die beobachteten Maximalreichweiten gehören offenbar zu den am steilsten durch die Absorptionsfolien gehenden H-Strahlen***. Für diese sind aber die effektiven Absorberdicken etwas verschieden von denen für den Mittelstrahl. Bei Berücksichtigung dieses Umstandes ergeben sich als Maximalreichweiten der beiden Gruppen für einen Emissionswinkel von 153° bei den α-Strahlen von 6,4 cm Reichweite 24 und etwa 43 cm, bei den α-Strahlen von 3,9 cm Reichweite 15 und 33 cm. Die Ausbeute bei der langen Gruppe, aus dem horizontalen Kurventeil entnommen, beträgt im ersten Falle 0,6, im zweiten Falle 0,2

* Das Po-Präparat wurde mir für diesen Versuch in freundlicher Weise von Herrn Prof. Bothe zur Verfügung gestellt.

** Die kritischen Punkte der RaC-Kurve bei 26,4 und 32,5 cm wurden mehrere Male bestimmt.

*** Die Variation der Reichweite der *H*-Strahlen mit dem Emissionswinkel spielt demgegenüber keine Rolle.

H-Teilchen auf eine Million α-Teilchen. Mit abnehmender α-Reichweite nimmt also die Intensität der langen Gruppe schneller ab als ihre Reichweite.

Da nach den bisher vorliegenden Erfahrungen die Reichweite der Atomtrümmer mit zunehmendem Emissionswinkel abnimmt, sollten die beiden Gruppen nicht mit den früher beim Bor mit Po-α-Strahlen gefundenen beiden Gruppen* identisch sein. Vielmehr dürfte die Gruppe mit der Rückwärtsreichweite von 15 cm mit der Gruppe von 32 cm Vorwärtsreichweite übereinstimmen, während die Gruppe von 33 cm Rückwärtsreichweite wegen der kleineren Meßgenauigkeit bei den früheren Versuchen damals der Beobachtung entgangen ist. Es sind also beim Bor anscheinend mindestens drei Gruppen von Atomtrümmern vorhanden.

* W. Bothe und H. Fränz, ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Zertrümmerungsversuche an Bor mit Po-α-Strahlen.

Von **W. Bothe** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1930.)

Die Zertrümmerung des Bors wurde mittels des Multiplikationszählers von Geiger und Klemperer eingehender untersucht. Die Absorptionskurven der Atomtrümmer wurden aufgenommen für verschiedene Emissionsrichtungen und für α-Strahlen verschiedener Reichweite. Ferner wurde die dritte H-Strahlengruppe ausgemessen. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit den von H. Fränz erhaltenen aus dem Gesichtspunkt der Erhaltung des Impulses diskutiert.

1. Ziel der Untersuchung. In den grundlegenden experimentellen Fragen der Atomzertrümmerung ist in letzter Zeit eine weitgehende Klärung erfolgt, dank der Anwendung verschiedener elektrischer Methoden zur Zählung der Atomtrümmer. In der Reichsanstalt wurde der Geigersche Spitzenzähler benutzt*, H. Pose verwandte das Hoffmannsche Elektrometer**, und schließlich G. Stetter in Wien einen Röhrenverstärker („Röhrenelektrometer")***. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen weisen untereinander bezüglich der Ausbeuten an Atomtrümmern nicht mehr die früher bei anderen Methoden aufgetretenen, zum Teil sehr krassen Widersprüche auf. Es scheint daher an der Zeit, sich mehr der Erforschung der Einzelheiten der Zertrümmerungsvorgänge zuzuwenden. Dies stellt ein sehr umfangreiches Programm dar, da die Zahl der zu variierenden Parameter beträchtlich ist (Substanz, α-Reichweite, Emissionsrichtung der Atomtrümmer und Absorptionsschicht im H-Bündel) und die Versuche sehr langwierig sind. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, zunächst eines der zertrümmerbaren Elemente eingehender zu untersuchen. Wir haben das Bor gewählt, weil unsere früheren Versuche gezeigt haben, daß es in zweierlei Beziehung besonderes Interesse bietet****: erstens sind die Ausbeuten auch bei Verwendung von Polonium-α-Strahlen noch verhältnismäßig groß, zweitens treten mindestens zwei nach ihrer Reichweite ge-

---

* W. Bothe und H. Fränz, ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928.

** H. Pose, ZS. f. Phys. **60**, 156, 1930. In der dort zu findenden Tabelle 2 sind leider unsere früheren Ergebnisse in etwas mißverständlicher Weise zitiert: das <-Zeichen, welches dort z. B. bei Chadwicks Ausbeutezahlen steht, gehört auch an unsere Zahlen, welche ausnahmslos obere Grenzen darstellen.

*** G. Stetter, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 46, 1929.

**** A. a. O.

trennte Gruppen von Atomtrümmern auf. Ähnliche Verhältnisse, nur mit kleineren Ausbeuten und größeren H-Reichweiten, hat dann H. Pose beim Aluminium gefunden*; dies deutet darauf hin, daß das Bor typisch für die zertrümmerbaren Elemente oder mindestens für eine Klasse von ihnen ist.

Die von H. Fränz bereits mitgeteilten Versuche** und die hier zu beschreibenden wurden mit dem von Geiger und Klemperer angegebenen Multiplikationszähler durchgeführt***. Diese Methode ermöglichte es H. Fränz, auch mit den energiereichen α-Strahlen des Radium C zu arbeiten, was vorher wegen der sehr intensiven $\beta\gamma$-Strahlung dieses Elements nur nach der Szintillationsmethode möglich war; dabei ergab sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß bei der Zertrümmerung des Bors noch eine dritte H-Gruppe auftritt. Die im folgenden mitgeteilten Versuche wurden durchweg mit den langsameren α-Strahlen des Poloniums ausgeführt, welche wegen des Fehlens einer intensiven $\beta\gamma$-Strahlung und wegen der langen Lebensdauer dieses Elements viel leichter zu handhaben sind. Es wurden folgende drei Punkte geprüft: die Richtungsverteilung der Atomtrümmer, die Abhängigkeit der Ausbeute von der α-Reichweite und die Existenz der dritten, von H. Fränz beobachteten H-Gruppe.

2. Versuchsanordnung (Fig. 1). Diese war ähnlich einer früher angewandten „Vorwärtsanordnung“****. Der aus Zink bestehende Zähler Z hatte 52 mm Innendurchmesser und war mit Wasserstoff von 740 mm Druck gefüllt, ebenso wie die mit ihm kommunizierende Dose D, in welcher das Rad R mit den Absorptionsfolien A aus Aluminium lief. Die Innenelektrode des Zählers war eine 2 mm große Stahlkugel. Das Zählerfenster hatte 8 mm Durchmesser und war mit einer Kupferfolie von 1,7 mm Luftäquivalent bedeckt. Die H-Strahlen traten in die Dose durch ein rechteckiges Fenster F von 5×10 mm ein; dieses war durch eine außen aufgelötete Bronzefolie von 5,4 cm Luftäquivalent verschlossen. Die Borschicht B von 2,9 cm Luftäquivalent, durch Pressen hergestellt, lag meist unmittelbar auf der Bronzefolie unter einer evakuierten Glasglocke G, in welcher auch das Poloniumpräparat P in verschiedener Weise angebracht werden konnte.

---

* H. Pose, Phys. ZS. **30**, 780, 1929.

** H. Fränz, ZS. f. Phys. **63**, 370, 1930.

*** H. Geiger und O. Klemperer, ZS. f. Phys. **49**, 753, 1928. Den Herren Prof. Geiger und Dr. Klemperer möchten wir für ihre freundlichen Ratschläge danken.

**** A. a. O.

Die Spannung am Zählergehäuse betrug — 4900 Volt. Die Stromstöße im Zähler wurden dem bereits von H. Fränz beschriebenen Dreiröhrenverstärker* zugeführt und teils mit dem Oszillographen registriert, teils mit Telephon abgehört. Systematische Abweichungen zwischen den registrierten und den akustisch ermittelten Zahlen, oder solche, die außerhalb der natürlichen Schwankungsgrenzen lagen, wurden nicht beobachtet.

Als α-Strahlenquelle diente ein mit Polonium einseitig beschlagenes Silberblech von 1 × 1 cm. Die Anfangsaktivität des Präparats betrug rund 10 mg Radiumäquivalent**. Es war weitgehend β-strahlenfrei, wenn

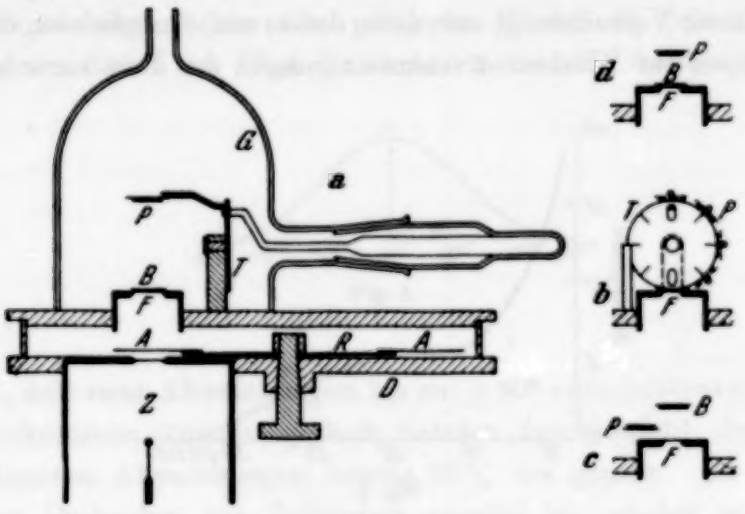


Fig. 1.

auch nicht ganz in dem Maße, wie das bei unseren früheren Versuchen verwandte. Da der Multiplikationszähler gegenüber dem früher benutzten „alten" Spitzenzähler den Vorteil hat, auf einen β-Strahl nur mit einem rund 100 mal schwächeren Stromstoß anzusprechen als auf einen H-Strahl, konnte auf die extreme Reinigung des Präparats verzichtet werden; dies ist sehr wertvoll, da die Reinigung langwierig und stets mit Verlusten an Polonium verbunden ist. Die Registrierfilme ließen von den noch vorhandenen β-Strahlen keine Spur erkennen; das Ohr mit seinem großen Empfindlichkeitsbereich konnte sie bei genügend hoher Zählerspannung gerade noch erkennen, ohne daß dadurch die Zählung der dann sehr lauten H-Stöße irgendwie beeinträchtigt wurde.

---

* H. Fränz, Phys. ZS. **30**, 810, 1929.

** Das sehr wertvolle Ausgangsmaterial für die Herstellung des Präparates (abgeklungene Emanationsröhrchen) verdanke ich deutschen und amerikanischen Freunden in U S A.

3. Das Bor. Eine gewisse Schwierigkeit besteht beim Bor in der Herstellung einer genügend dünnen und homogenen Schicht aus dem reinen Element. Es wurde erst versucht, reinstes kristallisiertes Bor zu verwenden*. Dieses wurde im Diamantmörser möglichst fein zerkleinert, mit Salzsäure behandelt, um etwa aus dem Mörser stammende Eisenspuren wieder zu entfernen, mit Alkohol auf eine Kupferfolie aufgeschlemmt, im Vakuum geglüht und sofort in die Apparatur gebracht. Mit senkrecht auffallenden α-Strahlen ergab sich die in Fig. 2 wiedergegebene Absorptionskurve für die Atomtrümmer. Sie zeigt die charakteristischen Züge der bereits früher gefundenen Kurve, insbesondere das Auftreten zweier Gruppen von H-Strahlen. Dieser Versuch zeigt aufs neue, daß es nicht möglich ist, die kürzere dieser Gruppen auf Wasserstoffverunreinigungen des Bors zurückzuführen.

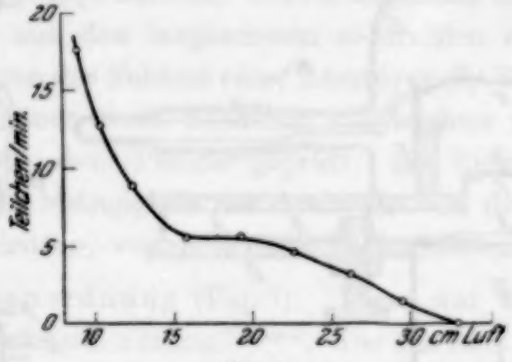


Fig. 2.

Für die endgültigen Versuche erwies sich jedoch dieses Bor als ungeeignet, weil es wegen seiner großen Härte nicht genügend fein gepulvert werden kann, um einigermaßen homogene Schichten daraus herstellen zu können. Hieraus erklärt sich auch der verhältnismäßig flache Auslauf der Kurve Fig. 2. Es wurde daher wieder wie früher amorphes Bor von Kahlbaum benutzt, welches jedoch noch einer sorgfältigen chemischen Reinigung unterzogen und zuletzt im Vakuumofen bei 1400° geglüht wurde. Das Produkt enthielt 99% Bor und als Hauptverunreinigungen Silicium und Aluminium**.

4. Richtungsversuche. Um die Absorptionskurven der H-Strahlen in verschiedenen Emissionsrichtungen aufzunehmen, wurde folgende Anordnung benutzt (Fig. 1a und b). Das Präparat P wurde mittels eines ge-

* Herr van Arkel in Eindhoven hatte die Freundlichkeit, mir ein Stück des nach seinem Verfahren hergestellten Bors zu überlassen.

** Herr Noddack war so freundlich, die Reinigung und die Analyse des gereinigten Bors vorzunehmen.

nügend langen Armes an einem vertikalen, drehbaren Teilkreis T befestigt, so daß es tangentiell auf einem Kreise von 3 cm Durchmesser bewegt werden konnte, welcher auch die Borfolie B tangierte; die Achse dieses Kreises lag parallel zur Langseite des rechteckigen Bronzefensters F. Nach einem elementargeometrischen Satze wird hierdurch erreicht, daß das Präparat und die wirksame Borschicht einander stets denselben Winkel in der Vertikalebene darbieten, daß also der Einfallswinkel bei jeder Stellung des Präparats einen gleich großen Bereich bedeckt. Zieht man noch die Öffnungswinkel zwischen der Borschicht und dem Zählerfenster in Betracht, so ergibt sich für jede Präparatstellung die in Fig. 3 dargestellte Verteilung der Emissionswinkel ϑ um den mittleren Winkel ϑ_0 (als „Emissionswinkel" sei wie üblich der Winkel zwischen α- und H-Strahlen bezeichnet).

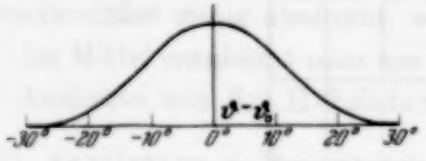


Fig. 3.

Man sieht, daß zwar Abweichungen bis zu $\pm 30^0$ vom mittleren Emissionswinkel vorkommen können, jedoch beträgt das Gewicht der zwischen $\pm 15^0$ gelegenen Abweichungen bereits 83% des ganzen. In der Ebene, welche der Drehachse des Teilkreises parallel ist, wächst natürlich der Öffnungswinkel des wirksamen α-Bündels mit zunehmendem Einfallswinkel, und zwar in erster Näherung wie $1/\cos\vartheta_0$. Dies hat nur geringen Einfluß auf die Definition des Emissionswinkels, bietet aber den weiteren Vorteil, daß bei größeren Emissionswinkeln, wo die H-Intensität im allgemeinen kleiner wird, die Anordnung „lichtstärker" wird. Die Winkel, bei welchen mit dieser Anordnung gemessen wurde, betrugen $\vartheta_0 = 0^0, 22{,}5^0, 45^0, 67{,}5^0$; dabei ist ϑ_0 bestimmt durch den halben Drehwinkel des Teilkreises, von der Senkrechten aus gerechnet. Die jeweils gezählten Ausschläge brauchten dann nur noch mit $\cos\vartheta_0$ multipliziert zu werden, um vergleichbare Werte für die Ausbeute pro Raumwinkeleinheit bei verschiedenen ϑ_0 zu erhalten. Wegen der endlichen Ausdehnung des Präparats und der wirksamen Borschicht ist diese Reduktion zwar nicht ganz genau, eine Korrektion hierfür braucht jedoch nur für die unterste (67,5°-) Stellung angebracht zu werden, wo sie durch Rechnung zu + 15% bestimmt wurde.

Eine weitere Absorptionskurve wurde bei einem mittleren Emissionswinkel von 116° aufgenommen. Hierzu wurden Präparat P und Borfilm B

in der in Fig. 1c dargestellten Weise angeordnet. Die Winkeldefinition ist hierbei noch etwas besser als bei der vorigen Anordnung. Für die Ausbeuteberechnung wurde in diesem Falle die strenge Integration über die in Betracht kommenden Flächen teils rechnerisch, teils graphisch durchgeführt.

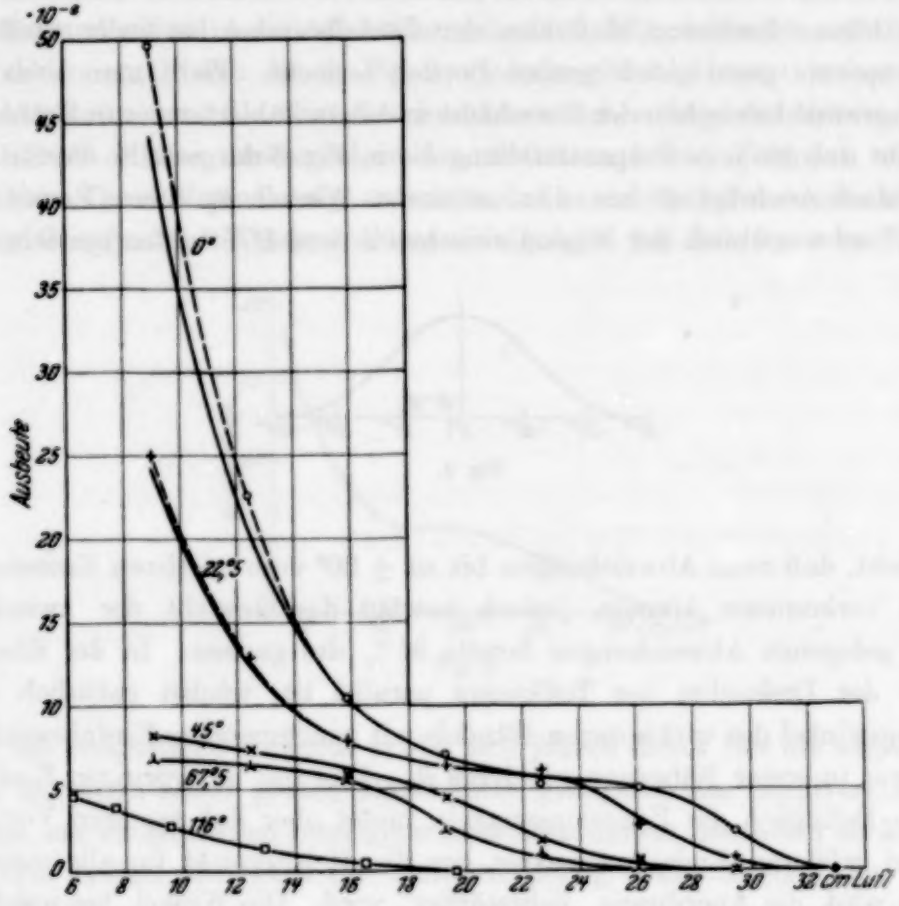


Fig. 4.

Ein Zählerausschlag pro Minute entsprach je nach der Stärke und Stellung des Präparats einer Ausbeute von etwa 0,3 bis 0,7 H-Teilchen pro 10^6 α-Teilchen und pro Raumwinkel 4π.

Die Ergebnisse der Richtungsmessungen sind in den Kurven der Fig. 4 dargestellt. Die Ausbeuten sind auf den Raumwinkel 4π bezogen, die Abszissen sind Zentimeter Luftäquivalent der Absorptionsschicht (1 cm Luft = 1,62 mg Al/cm²). Die „spontanen" Ausschläge sind bereits abgerechnet. Die gestrichelten Kurven sind die direkt beobachteten, die ausgezogenen sind korrigiert für die „natürlichen" H-Teilchen, welche vom Präparat

selbst ausgehen; diese wurden bei entferntem Borfilm bestimmt. Aus geometrischen Gründen konnten diese natürlichen H-Strahlen nur in der 0- und 22,5°-Stellung in den Zähler gelangen. Die Kurven dürften den Verlauf auf einige Prozente genau wiedergeben.

Man sieht allgemein, daß die Ausbeute bei einer bestimmten Absorptionsdicke sich sehr stark mit dem Winkel ändern kann, so daß man aus Messungen bei einem Winkel keine sicheren Schlüsse auf die totale Ausbeute ziehen kann. Im einzelnen zeigt sich, daß mit zunehmendem Emissionswinkel die erste H-Gruppe bald aus dem untersuchten Absorptionsbereich ($>$ 9 cm Luft) verschwindet. Es ist jedoch schwer zu entscheiden, ob hierbei im wesentlichen die Intensität oder die Reichweite dieser Gruppe abnimmt. Dagegen ist an der zweiten Gruppe deutlich zu erkennen, daß die Reichweite mit wachsendem Emissionswinkel stetig abnimmt, während die Intensität sich nur wenig ändert. Im Mittel entnimmt man aus dem fast horizontalen Teil der Kurven eine Ausbeute von 6,5 H-Teilchen auf 10^6 α-Teilchen.

5. Versuche mit variierter α-Reichweite. Für Versuche mit α-Strahlen kleinerer Reichweite war die in Ziffer 4 benutzte Anordnung zu lichtschwach, da die Ausbeute rasch mit der α-Reichweite abnimmt. Das Präparat P wurde daher dem Borfilm B auf 10,5 mm genähert (Fig. 1 d). Der Emissionswinkel ist unter diesen Verhältnissen nicht mehr genügend gut definiert, daß sich Richtungsmessungen verlohnten, es wurde daher nur mit senkrechtem Einfall ($\vartheta_0 = 0$) gearbeitet. Die sukzessive Abbremsung der α-Strahlen geschah durch Kupfer- und Silberfolien (Silber oben), welche auf den Borfilm gelegt wurden. Die natürlichen H-Strahlen des Präparats wurden wieder bei fortgenommenem Borfilm bestimmt.

Die Ergebnisse werden durch die ausgezogenen Kurven der Fig. 5 dargestellt; sie sind korrigiert für spontane Ausschläge und natürliche H-Teilchen. An jede Kurve ist die zugehörige α-Reichweite geschrieben. Die gestrichelte Kurve N gibt die natürlichen H-Teilchen wieder, welche zu der untersten Kurve gehören.

Man sieht, daß die Änderung der α-Reichweite in ganz anderer Weise auf den Kurvenverlauf einwirkt als die Änderung des Einfallswinkels. Zwar nimmt auch hier die maximale H-Reichweite mit abnehmender α-Reichweite ab, aber noch schneller geht die Intensität zurück, so daß die Reichweite der zweiten H-Gruppe bis zu ihrem Verschwinden oberhalb eines endlichen Minimalwertes zu bleiben scheint. Dasselbe ist bei der dritten Gruppe nach den Rückwärtsversuchen von H. Fränz der Fall. An den H-Strahlen

aus Aluminium und Schwefel haben bereits Rutherford und Chadwick die entsprechende Beobachtung gemacht*.

Die kürzlich von G. Stetter** gefundenen neuen Ausbeutewerte für Bor passen gut zu unseren Ergebnissen, wenn man sie auf die zweite Gruppe bezieht: bei einer α-Reichweite von 3,5 bzw. 2,3 cm fand Stetter 4 bzw. 1 H auf 10^6 α. Allerdings wurden diese Zahlen nicht für $\vartheta_0 = 0$, sondern $\vartheta_0 = 135^0$ gefunden, aber wie aus Ziffer 4 und 6 hervorgeht, ändert sich ja die Ausbeute nicht sehr mit dem Winkel.

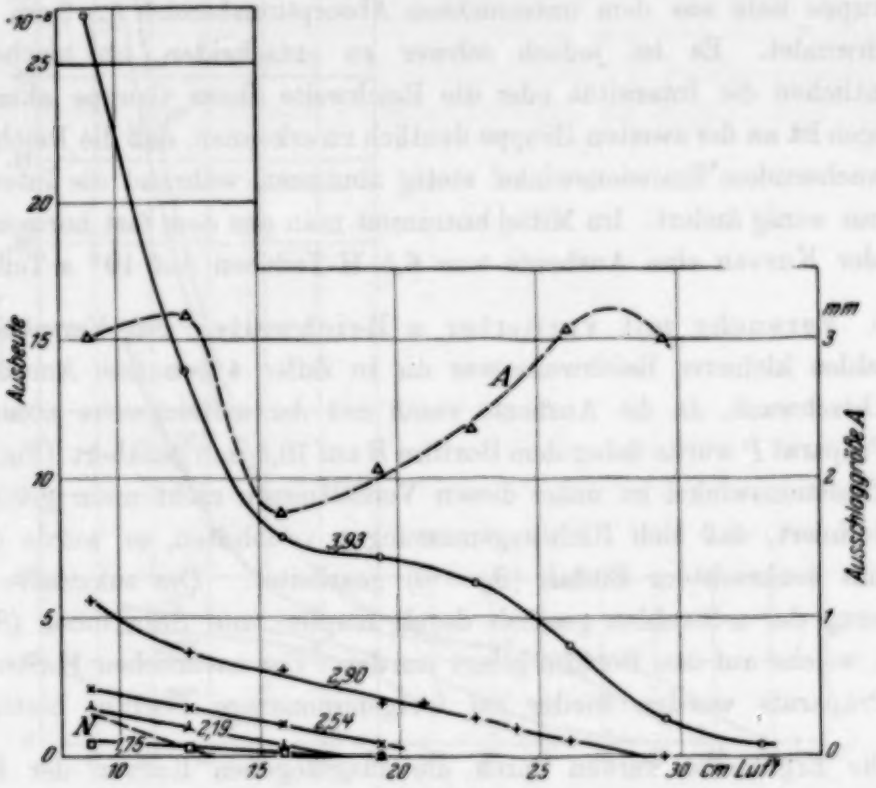


Fig. 5.

Die Kurve *A* der Fig. 5 stellt die auf dem Registrierfilm ausgemessene mittlere Größe der Oszillographenausschläge als Funktion der absorbierenden Schicht dar, und zwar für die volle α-Reichweite. Der Vergleich mit der obersten der ausgezogenen Kurven zeigt, wie die Ausschlaggröße jedesmal gegen das Ende einer H-Gruppe zu einem ausgeprägten Maximum ansteigt, wie es nach Analogie mit der Braggschen Kurve für α-Strahlen zu erwarten ist. Bei der Aufnahme dieser Kurve wurden absichtlich die

* E. Rutherford und J. Chadwick, Proc. Phys. Soc. **36**, 421, 1924.
** G. Stetter, a. a. O.

Ausschläge kleiner gehalten als gewöhnlich, damit nach Möglichkeit auch die größten Ausschläge ganz auf den Registrierfilm kamen.

6. Die dritte Gruppe. Die längste von H. Fränz* mit Po-α-Strahlen beobachtete Gruppe von H-Strahlen reicht bis 33 cm bei einem Emissionswinkel von 153°. Da bisher stets die „Rückwärtsreichweite" der Atomtrümmer kürzer als die „Vorwärtsreichweite" gefunden wurde, sollte diese Gruppe bei einem Winkel von 0° beträchtlich über das Ende der beiden bisher untersuchten Gruppen hinausreichen. Um dies nachzuprüfen, mußte das Poloniumpräparat noch weiter, bis auf 1,5 mm, dem Borfilm genähert werden, da die zu erwartende Ausbeute sehr klein war. Ein Ausschlag pro Minute entsprach jetzt einer Ausbeute von rund $0{,}05 \cdot 10^{-6}$. Die Ausbeute-

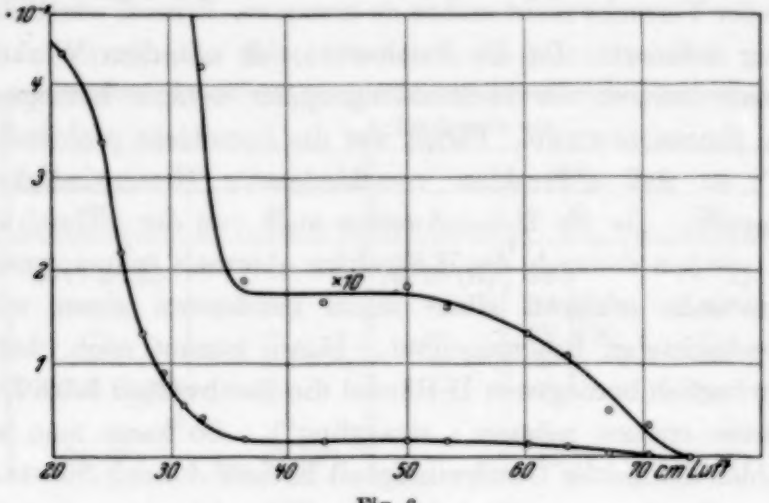


Fig. 6.

berechnung ist unter diesen geometrischen Bedingungen etwas unsicher, weil z. B. schon einiges davon abhängt, wie gleichmäßig das Polonium über die Präparatfläche verteilt ist. Das Ergebnis dieser Versuche war positiv: Fig. 6 zeigt das Ende der früheren zweiten Gruppe mit der anschließenden neuen dritten Gruppe. Der Deutlichkeit halber ist in derselben Figur die dritte Gruppe noch besonders in zehnfachem Ordinatenmaßstab dargestellt; sie reicht bis 74 cm Luft. Die Ausbeute beträgt in dem horizontalen Teil $0{,}17 \cdot 10^{-6}$. H. Fränz hat unter 143° eine Ausbeute von $0{,}2 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Also auch in dieser Gruppe kann die Ausbeute nur wenig vom Emissionswinkel abhängen.

---

* H. Fränz, ZS. f. Phys. **63**, 370, 1930.

Erwähnenswert ist, daß die H-Teilchen der dritten Gruppe im allgemeinen so leise Knacke im Telephon erzeugten, wie sie in den ersten beiden Gruppen nur selten vorkamen; dies erklärt sich zwanglos aus der großen Restreichweite, mit welcher diese Teilchen zur Beobachtung kamen. Gegen das Ende der Gruppe wurden die Knacke wieder lauter.

In der Kurve, welche H. Pose* an Aluminium aufgenommen hat, findet sich außer den beiden Gruppen, welche den von uns am Bor schon festgestellten entsprechen dürften, ebenfalls eine dritte angedeutet, doch wurde sie nicht bis zu ihrem Ende verfolgt.

7. Diskussion der Ergebnisse. Die H-Gruppen sind, so wie sie beobachtet wurden, nicht sehr homogen, der Abfall der Absorptionskurven erstreckt sich stets über eine Zahl von Zentimetern. Aber dies ist schon nach der Anlage der Versuche nicht anders zu erwarten. Einmal waren die Winkel nicht streng definiert. Da die Reichweite sich mit dem Winkel ändert, so erscheinen dadurch die H-Strahlengruppen weniger homogen als bei definiertem Emissionswinkel. Ferner war die Borschicht praktisch „unendlich dick", so daß α-Strahlen verschiedenster Geschwindigkeiten zur Wirkung kamen. Da die H-Reichweiten auch von der α-Geschwindigkeit abhängen, werden dadurch die H-Strahlen abermals inhomogener. Diese beiden Umstände erklären allein schon mindestens einen erheblichen Teil der beobachteten Inhomogenität. Hinzu kommt noch, daß auch in einem ursprünglich homogenen H-Bündel die Reichweiten beim Durchgang durch Materie streuen müssen („straggling"). So kann man schließen, daß α-Strahlen definierter Geschwindigkeit in einer dünnen Substanzschicht unter einem bestimmten Winkel auch H-Strahlen von beträchtlicher Homogenität auslösen. Das Geschwindigkeitsspektrum der H-Strahlen ist also unter diesen idealen Bedingungen weniger ein kontinuierliches als ein Linienspektrum, welches beim Bor mindestens drei gut getrennte Linien enthält, die sich mit wachsendem Winkel kontinuierlich nach kleineren Geschwindigkeiten verschieben. Sie mögen in der Reihenfolge der Geschwindigkeiten mit I, II, III bezeichnet werden. Die diskreten H-Gruppen dürften einen klaren Hinweis darauf bedeuten, daß im Kern diskrete Energiestufen mit bestimmten Quantenzahlen für die Protonen existieren**. Ein Vorbehalt muß vielleicht bezüglich der Gruppe I gemacht werden, über deren Homogenitätsgrad unmittelbar noch nichts ausgesagt werden kann, da sie in dem untersuchten Absorptionsbereich keinen horizontalen Teil,

* H. Pose, Phys. ZS. **30**, 780, 1929.
** E. Rutherford und J. Chadwick, Cambr. Proc. **25**, 186, 1929.

nicht einmal eine Inflexion zeigt. Am Aluminium haben Rutherford und Chadwick* Messungen in einem Absorptionsgebiet ausgeführt, welches wahrscheinlich der Gruppe I des Bors entspricht; die Aluminiumschicht war dabei sehr dünn und der Emissionswinkel 90°. Das Ergebnis war eine ziemlich breite kontinuierliche Verteilung der H-Reichweiten, die sich aber nicht bis Null, sondern nur bis zu einer gewissen Minimalreichweite herab erstreckt.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der bisher am Bor gemessenen maximalen H-Reichweiten. Die aus unseren Kurven zu entnehmenden Reichweiten gehören offenbar zu derjenigen α-Reichweite, mit welcher die α-Strahlen jeweils in die Borschicht eintreten, sie sind jedoch nicht dem mittleren Emissionswinkel ϑ_0 zuzuordnen, sondern dem kleinsten Winkel ϑ, welcher bei der gewählten Anordnung praktisch noch zur H-Intensität beiträgt (Ziffer 4).

Maximale H-Reichweiten in Zentimetern.

ϑ	α-Reichweite cm					
	7,0		3,9			2,9
	II	III	I	II	III	II
0°	58 (? R Ch)	—	ca. 20 (B)	33	74 (B)	28 (B)
7°,5	—	—	—	32	—	—
30°	—	—	—	29 (B)	—	—
52°,5	—	—	—	27	—	—
106°	38 (? R Ch)**	—	—	20	—	—
153°	24 (F)	6,4 | ca. 43 (F)	—	15 (F)	33 (F)	—

Von größerem Interesse als die Reichweiten R sind die Geschwindigkeiten v der H-Gruppen. Diese kann man, wahrscheinlich ohne allzu großen Fehler, aus der Gleichung berechnen:

$$R = C \frac{m}{e^2} v^3,$$

wo e und m die Ladung und Masse des Strahlenteilchens bedeuten; die Konstante C ergibt sich aus der Reichweite und Geschwindigkeit von

* Über das theoretische Zustandekommen solcher Energiestufen im Kern als Eigenschwingungen des „Potentialtopfes" vgl. die Arbeiten von Gamow, Atkinson und Houtermans.

** Winkel undefiniert $\left(\frac{\pi}{2} < \vartheta < \pi\right)$; Beobachter: R Ch Rutherford und Chadwick (Phil. Mag. **44**, 417, 1922); F. Fränz, ZS. f. Phys. **62**, 370, 1930); B Verf.

α-Strahlen*. Die hiernach berechneten Geschwindigkeiten der H-Gruppen I, II, III sind in dem Polardiagramm der Fig. 7 dargestellt, und zwar für eine α-Reichweite von 3,93 cm. Für die am genauesten untersuchte Gruppe II ergibt sich folgende einfache empirische Beziehung: die Endpunkte der Geschwindigkeitsvektoren liegen innerhalb der Meßgenauigkeit auf einem Kreise, dessen Mittelpunkt um den Betrag $0{,}38 \cdot 10^9$ cm/sec in der α-Strahlrichtung verschoben ist, d. h. in einem Bezugssystem, welches diese Geschwindigkeit hat, ist die H-Emission symmetrisch bezüglich der Reichweiten (und nach Ziffer 4 auch mindestens angenähert bezüglich der Intensitäten, da die angegebene Geschwindigkeit viel kleiner als die H-Geschwindigkeiten ist). Würde eine entsprechende Beziehung für die Gruppe III gelten, für welche nur zwei Beobachtungspunkte vorliegen, so ergibt sich für das Symmetriezentrum eine deutlich größere Geschwindigkeit, nämlich $0{,}52 \cdot 10^9$ cm/sec.

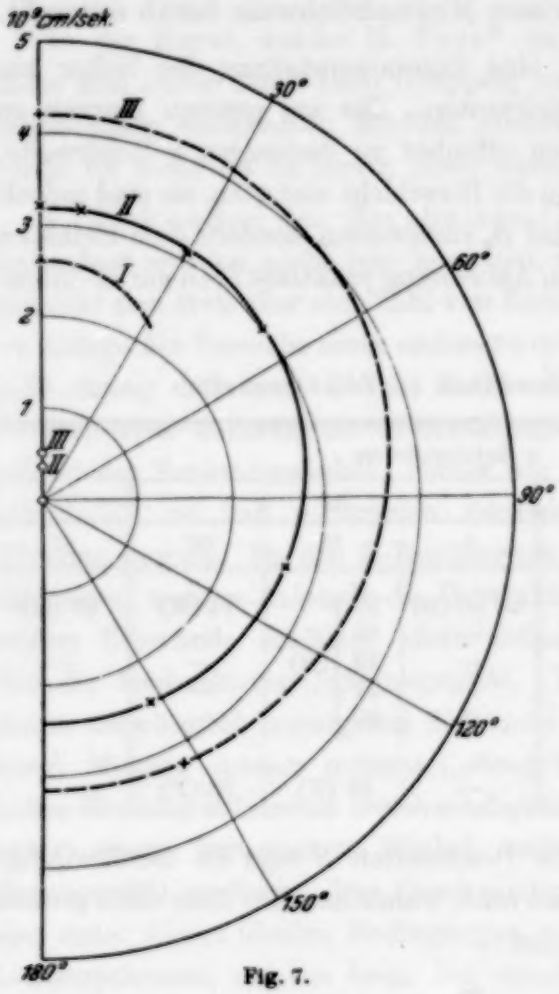


Fig. 7.

Theoretische Voraussagen über die Richtungsabhängigkeit der H-Reichweite lassen sich unter folgenden Annahmen machen:

a) Das α-Teilchen wird in den umgewandelten Atomkern eingefangen; für Stickstoff ist dies durch die schönen Wilsonversuche von Blackett** sichergestellt.

---

* Es ist daran zu erinnern, daß die eigentliche Messung unserer H-Reichweiten in Aluminium vorgenommen wurde, für welches die Geigersche v^3-Regel weniger genau gilt als für Luft. Trotzdem hat sich die Gleichung bewährt für die Berechnung der H-Reichweite als Funktion der α-Reichweite bei der Zertrümmerung des Stickstoffs (ZS. f. Phys. **51**, 613, 1928).

** P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 349, 1925.

b) Die gesamte Änderung an kinetischer Energie bei dem Umwandlungsprozeß ist konstant; Blackett schließt aus seinen Versuchen, daß dies beim Stickstoff nicht der Fall ist.

Unter diesen beiden Voraussetzungen ergibt sich durch einfache Impulsbetrachtungen*, daß die Reichweite der H-Teilchen richtungsunabhängig sein sollte in dem Bezugssystem, in welchem der gemeinsame Schwerpunkt des Atoms und α-Teilchens ruht; die Reichweite in diesem System ist dabei scharf bestimmt durch die Energieänderung. Ist also Energieänderung in mehreren diskreten Stufen möglich, so sollte zu jeder Stufe eine definierte H-Reichweite gehören, während die Symmetriezentren für alle Gruppen im Schwerpunkt zusammenfallen sollten.

Weicht der experimentelle Befund von diesen Voraussagen ab, so kann man folgendermaßen schließen: Entweder ist Voraussetzung a) nicht erfüllt; dann können ohne neue Annahmen keine theoretischen Voraussagen gemacht werden. Dasselbe gilt, wenn außer dem einen H-Teilchen etwa noch ein weiterer Kernbestandteil oder ein γ-Strahl ausgestoßen wird. Oder man nimmt a) als erfüllt an; dann ergibt sich folgendes:

Inhomogenität der einzelnen H-Gruppen bei definiertem Emissionswinkel bedeutet, daß die Energieänderung von Atom zu Atom in einem kontinuierlichen Bereich schwankt. Dieser Fall könnte am ehesten bei der Gruppe I des Bors vorliegen; für das Aluminium haben in der Tat Rutherford und Chadwick in dieser Weise geschlossen (siehe oben).

Haben die maximalen H-Reichweiten kein Symmetriezentrum, welches sich mit der Schwerpunktsgeschwindigkeit bewegt, so wäre zu schließen, daß die maximale Energieänderung, welche bei gegebenem Emissionswinkel des H-Teilchens eintreten kann, von der Emissionsrichtung abhängt.

Mit α-Strahlen von 3,93 cm Reichweite ($1{,}59 \cdot 10^9$ cm/sec) beträgt nun die Schwerpunktsgeschwindigkeit $0{,}42 \cdot 10^9$ für das häufigere Borisotrop 11 und $0{,}45 \cdot 10^9$ für B 10. Diese Werte liegen zwischen den beiden experimentell gefundenen Geschwindigkeiten der (hypothetischen) Symmetriezentren II und III. Wäre nur eine Gruppe untersucht, so würde eine Abweichung von einigen 10^8 cm/sec zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Wert vielleicht nicht viel besagen wegen der Unsicherheit der Geschwindigkeitsberechnung nach obiger Gleichung. Aber der Unterschied zwischen den beiden experimentellen Werten liegt weit außerhalb der Fehlergrenze. Selbst wenn man die Gruppe II dem B 11, III dem B 10 zuordnen würde,

* W. Bothe, ZS. f. Phys. **51**, 613, 1928.

wäre die Differenz der beiden experimentellen Werte gegeneinander ($0{,}14 \cdot 10^9$) noch mit Sicherheit größer als die theoretische ($0{,}03 \cdot 10^9$).

Hiernach lassen die Versuchsergebnisse für die Gruppen II und III des Bors die folgenden verschiedenen Deutungen zu:

1. Das zertrümmernde α-Teilchen wird, im Gegensatz zum Stickstoff, nicht vom Kern eingefangen.

2. Außer dem einen H-Teilchen wird noch ein weiterer Kernbestandteil oder ein harter γ-Strahl ausgesandt*.

3. Die Energieänderung beim Zertrümmerungsprozeß hängt von der Emissionsrichtung des H-Teilchens ab.

Die letzte der drei Möglichkeiten dürfte vorerst die am wenigsten einleuchtende sein.

Die Gruppe I scheint sich etwas anders zu verhalten als II und III. Sie verschwindet mit zunehmendem Emissionswinkel rascher, als man erwarten sollte, wenn ihre Intensität ebenso wenig vom Winkel abhinge wie bei II und III, und wenn sie ein Symmetriezentrum von annähernd Schwerpunktsgeschwindigkeit hätte. Übereinstimmend damit scheint aus den Angaben von G. Stetter in Verbindung mit unseren Ergebnissen hervorzugehen, daß bei $\vartheta = 135^0$ die Gruppe I selbst bei sehr kleinen Absorptionsdicken nicht mehr nachweisbar ist, sondern in der Hauptsache II (Ziffer 5). Das ganze Verhalten der Gruppe I erinnert sehr an dasjenige von freien oder schwach gebundenen Protonen.

Für kleinere und größere α-Reichweiten als die der Po-Strahlen ist das experimentelle Material noch viel zu spärlich, um darauf Schlüsse aufbauen zu können.

Zusammenstellung der Ergebnisse. Bei der Zertrümmerung des Bors sind nunmehr drei, ihrer Reichweite nach deutlich getrennte Gruppen von H-Strahlen nachgewiesen. Die beiden längsten Gruppen sind in beträchtlichem Maße homogen; ihre maximale Reichweite hängt von der Emissionsrichtung in der Weise ab, daß sie mit wachsendem Winkel gegen die α-Richtung abnimmt, während die Intensität sich nicht stark mit der Emissionsrichtung ändert. Die Ausbeuten in diesen beiden Gruppen

---

* Anmerkung bei der Korrektur. Neue, gemeinsam mit H. Becker ausgeführte Versuche haben ergeben, daß gewisse Leichtelemente unter der Einwirkung von α-Strahlen eine harte γ-Strahlung aussenden, jedoch scheint es, sofern überhaupt ein Zusammenhang mit der Zertrümmerbarkeit besteht, daß diese γ-Emission eher eine Begleiterscheinung als einen wesentlichen Teil des Zertrümmerungsvorganges darstellt.

betragen nach vorwärts $6{,}5 \cdot 10^6$ bzw. $0{,}17 \cdot 10^6$, die maximalen Reichweiten 38 bzw. 74 cm Luft mit den ungebremsten α-Strahlen des Poloniums.

Mit abnehmender α-Reichweite nimmt die zweite Gruppe ebenso wie die dritte rascher an Intensität als an Reichweite ab.

Würde man annehmen, daß bei der Zertrümmerung des Bors ebenso wie beim Stickstoff das α-Teilchen vom Kern eingefangen wird und daß außer dem einen H-Teilchen keine weiteren Kernbestandteile oder γ-Strahlen ausgesandt werden, so müßte man aus den Versuchsergebnissen schließen, daß die Energieänderung beim Umwandlungsprozeß von der Emissionsrichtung des H-Teilchens abhängt.

Über die kürzeste Gruppe lassen sich vorläufig keine sicheren Schlüsse ziehen.

Intensitätsmessungen im Bandenspektrum des Quecksilberhydrids. II.

Von **Johanna G. Eymers** in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Mai 1930.)

Die Intensitätsverteilung in drei weiteren Banden des Quecksilberhydrids wird gegeben. Das Verhältnis der totalen Intensitäten der Banden einer Gruppe, die dasselbe Anfangsniveau haben, wird bestimmt. Für eine zweite Gruppe, mit gleichem Oszillationszustand, aber verschiedenem Elektronenzustand im Anfangsniveau, findet man dasselbe Verhältnis; ein anderer Oszillationszustand gibt ganz andere Resultate. Bei der Stelle des plötzlichen Abbruchs der Banden sind die letzten Linien oft verbreitert und sehr schwach. Über diese Intensitäten und die Verbreiterung werden weitere Resultate mitgeteilt.

In einer früheren Publikation* haben Dr. Kapuściński und ich die Intensitätsverteilung innerhalb acht Banden gegeben. Die Messungen sind noch für drei weitere Banden ausgeführt worden. Als Lichtquelle diente dabei dasselbe Entladungsrohr wie früher; auch die ganze experimentelle Methode war die in I beschriebene.

Die folgenden Banden wurden noch der Ausmessung unterzogen:

vom System $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S$ 4050 ($n: 1 \rightarrow 2$) und 4150 ($n: 1 \rightarrow 3$),

vom System $^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S$ 3647 ($n: 0 \rightarrow 1$).

	Bande 4050 Å							Bande 4150 Å					
Linien-nummer	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2	Linien-nummer	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
1	—	—	—	—	36,0	34,1	1	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	38,4	38,4	2	—	—	37,0	35,1	20,8	20,4
3	—	66,0	—	—	47,8	42,6	3	—	22,7	44,5	41,6	24,7	29,9
4	—	—	91,0	—	47,8	45,5	4	—	23,2	51,7	56,4	27,5	—
5	59,6	—	98,0	81,5	55,0	55,5	5	18,5	—	55,0	58,8	—	31,8
6	60,2	—	99,5	—	85,7	73,5	6	27,0	37,9	56,9	59,7	29,4	28,5
7	—	—	93,3	99,5	61,1	66,3	7	36,5	43,6	48,4	49,3	26,1	30,8
8	64,9	72,0	89,5	93,3	—	—	8	19,0	30,8	—	44,6	23,2	29,4
9	60,2	64,0	83,8	89,0	—	—	9	—	27,0	—	34,6	—	—
10	—	—	77,8	—	—	—							
11	—	—	76,7	—	—	—							

* W. Kapuściński und J. G. Eymers, ZS. f. Phys. **54**, 246, 1929; im folgenden als l. c. I zitiert.

Bande 3647 Å

Linien-nummer	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2	Linien-nummer	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
1	—	—	—	—	450	—	11	452	350	417	322	214	156
2	—	—	—	317	—	483	12	390	320	480	530	229	263
3	—	—	—	505	533	518	13	—	251	395	400	244	—
4	—	—	628	622	—,	586	14	217	204	377	348	178	—
5	—	—	797	818	593	488	15	190	178	317	319	—	—
6	—	351	840	—	556	450	16	140	146	207	—	—	—
7	—	—	908	755	547	—	17	—	116	188	—	—	—
8	—	329	—	644	529	302	18	146	105	—	—	—	—
9	—	—	—	548	—	(483)	19	85	95	—	—	—	—
10	—	—	(392)	—	340	407	20	132	—	—	—	—	—

Die Linien wurden identifiziert nach den Tabellen von Hulthén*. Diese Intensitäten sind direkt vergleichbar mit denjenigen von Publikation I, wenn man die dort angegebenen Faktoren benutzt.

Für eine Gruppe von Banden mit demselben Anfangsniveau ist jetzt das Verhältnis der Totalintensitäten dieser Banden berechnet worden.

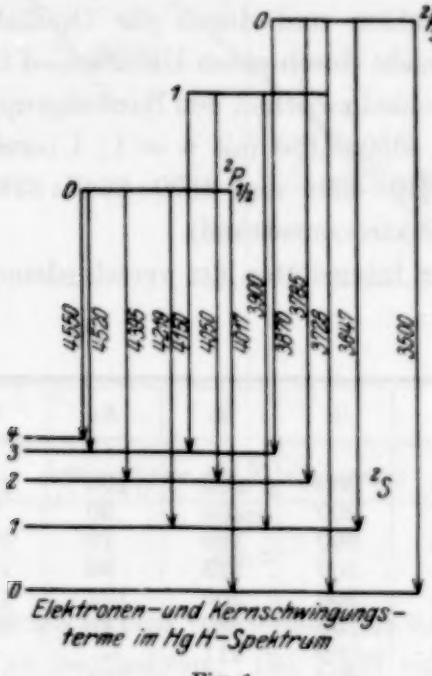


Fig. 1.

Dasselbe ist geschehen für eine zweite Gruppe mit einem anderen Anfangsniveau und denselben Endniveaus. Wenn I die Totalintensität einer Bande ist, so sind die Resultate:

$$I_{4017} : I_{4219} : I_{4394} : I_{4520} = 100 : 48{,}5 : 22{,}5 : 4{,}2,$$
$$I_{3500} : I_{3647} : I_{3785} = 100 : 46{,}1 : 22{,}1.$$

* E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925.

Leider waren in der Bande 3870 Å zu viel überlagerte Linien, um die totale Intensität hier bestimmen zu können. Durch diese Übereinstimmung in dem Verhältnis der Totalintensitäten der Banden von einem Anfangsniveau nach verschiedenen Endniveaus für zwei Elektronenzustände wurde es interessant, diese Erscheinung weiter zu prüfen. Daher ist versucht worden, die Intensitäten der Banden 3728, 3900, 4050 und 4150 Å ($n = 1$, n' bzw. $= 0, 1, 2$ und 3) zu bestimmen; leider konnten nur die letzten zwei Banden gemessen werden. Für $I_{4050} : I_{4150}$ findet man aber statt des erwarteten Verhältnisses 22 : 4 das Verhältnis 22 : 9,4. Weiter konnte man von der Bande 3900 Å zwar nicht die Gesamtintensität bestimmen, es ergibt sich aber aus einigen gut zu messenden Linien, daß die Intensität dieser Bande geringer ist als die der Bande 4050 Å, während man, nach der vorhergehenden Betrachtung, eine stärkere Intensität erwartete. Es scheint also berechtigt, vorläufig den Schluß zu ziehen, daß das Verhältnis der totalen Intensitäten von Banden mit demselben Anfangsniveau und Endniveaus mit verschiedenen Oszillationsquantenzahlen bestimmt wird durch diese Quantenzahlen und durch die Oszillationsquantenzahl des Anfangsniveaus, aber nicht durch einen Unterschied im Elektronenzustand dieses Niveaus (Unterschied zwischen den Bandengruppen 4017 : 4219 : 4394 mit $n = 0$ und 3900 : 4050 : 4150 mit $n = 1$; Übereinstimmung zwischen den Gruppen 4017 : 4219 : 4394 und 3500 : 3647 : 3785, beide mit $n = 0$, aber verschiedenem Elektronenzustand).

Das Verhältnis der Intensitäten der verschiedenen Zweige der Banden ist ziemlich wechselnd:

Bande	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2	n	n'
4017	100	129	200	200	104	103	0	0
4219	98	107	200	204	90	98	0	1
4394	105	104	200	198	79	108	0	2
4520	100	94	200	223	84	140	0	3
4050	106	125	200	200	101	101	1	2
4150	67	129	200	220	110	120	1	3
3500	96	96	200	211	—	—	0	0
3647	126	124	200	187	134	112	0	1
3785	104	102	200	151	140	116	0	2

Die Verhältnisse für eine Gruppe von Banden mit derselben Anfangsquantenzahl n ist ziemlich konstant; wenigstens besser übereinstimmend als für eine Gruppe mit derselben Endquantenzahl. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind bei CdH schon angefangen und werden auch für andere Hydride ausgeführt werden.

„Abbruch der Banden". In der Publikation I ist schon darauf hingewiesen, daß die Banden bei einer bestimmten Rotationsquantenzahl (j_k) abbrechen; dieses j_k ist nur abhängig von der Oszillationsquantenzahl des Endniveaus und ganz unabhängig vom Anfangsniveau; die Banden 4520, 4150 und 3870 Å haben doch alle ein $j_k = 9$. Dieselbe Eigenschaft ist auch schon bei einigen CdH-Banden gefunden worden und wird noch weiter geprüft werden. Jedoch scheint dieses j_k abhängig zu sein von dem Druck des Wasserstoffs, wie E. Bengtsson und R. Rydberg* es bei AlH gefunden haben bei einem Druckunterschied von 8 mm bis 9 Atm.

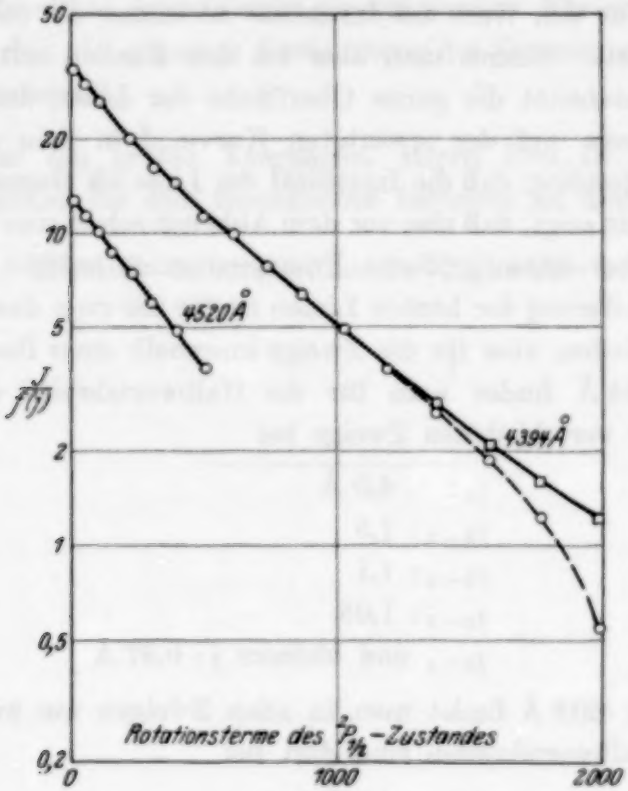


Fig. 2.

Bei uns war in dem Druckbereich von weniger als 0,1 bis 3 mm von diesem Einfluß keine Spur zu beobachten. Bei HgH sind bei einigen Banden die letzten Linien stark verbreitert; das ist auch bei CdH der Fall und bei AlH, wie man es aus den Aufnahmen von E. Bengtsson und R. Rydberg ersehen kann.

Die Intensitäten der Linien, dividiert durch die Funktion $f(j)$ (siehe Publikation I), soll eine Verteilung geben, die im Falle des thermischen

* E. Bengtsson und R. Rydberg, ZS. f. Phys. **59**, 540, 1930.

Gleichgewichts eine Maxwellsche ist. Die Fig. 1 und 2 (l. c. I) geben zwar keine geraden Linien, aber doch Kurven, welche nur wenig gekrümmt sind. Wenn man diese Berechnung auch für die letzten Linien der Bande vor dem Abbruch durchführt, so erhält man folgendes Resultat:

Bei den Banden, in denen die letzten Linien nicht verbreitert sind (z. B. 4520 und 4850 Å), nimmt $\lg \frac{J}{f(j)}$ regelmäßig ab; jedoch bei den Banden, in denen diese Linien wohl verbreitert sind (z. B. 4219 und 4394 Å), nimmt $\lg \frac{J}{f(j)}$ am Ende plötzlich viel stärker ab, als zu erwarten ist (Fig. 2, ⊙). Für den Wert der Intensität ist immer der im Maximum der Linie genommen. Nimmt man aber bei den Banden mit „verbreiterten Enden" als Intensität die ganze Oberfläche der Linie, dann liegen diese Werte (⊡) genau auf der erwarteten Kurve, d. h. man erhält also das merkwürdige Resultat, daß die Intensität der Linie als Ganzes die erwartete Gesetzmäßigkeit zeigt, daß also vor dem Abbruch schon eine Ausschmierung der Energie über einem größeren Frequenzbereich auftritt.

Die Verbreiterung der letzten Linien ist für die zwei dazu untersuchten Banden verschieden, aber für die Zweige innerhalb einer Bande gleich. Bei der Bande 4394 Å findet man für die Halbwertsbreite der Linien als Mittelwert der verschiedenen Zweige bei

j_k: 4,0 Å
j_{k-1}: 1,5
j_{k-2}: 1,1
j_{k-3}: 1,05
j_{k-4} und kleinere j: 0,87 Å

Bei der Bande 4219 Å findet man in allen Zweigen nur zwei verbreiterte Linien; die Halbwertsbreiten sind dort bei

j_k: 2,0 Å
j_{k-1}: 1,1
j_{k-2} und kleinere j: 0,87 Å

Wenn die Verbreiterung $\leqslant$ zweimal die Apparatbreite und größer als die Hälfte davon ist, so ist experimentell gefunden, daß zwischen Apparatbreite a, Verbreiterung b und gemessener Halbwertsbreite Δ die Beziehung besteht

$$\Delta = 0{,}7\, a + 0{,}8\, b.$$

Wenn $b \gg a$, besteht die quadratische Beziehung:

$$\Delta^2 = a^2 + b^2.$$

Die Grenze, bei der diese Beziehungen ineinander übergehen, ist nicht genau bestimmt worden; man kann aber doch wohl die Verbreiterung b ungefähr berechnen und findet dann:

	Bande 4394 Å	Bande 4219 Å
j_k:	$b = 3{,}9$ Å	$b = 1{,}8$ Å
j_{k-1}:	1,1	0,6
j_{k-2}:	0,6	
j_{k-3}:	0,5	

Ob ein anderer Elektronen- oder Oszillationszustand auch Einfluß hat auf diese Resultate, konnte nicht geprüft werden. Für eine systematische Prüfung wäre eine viel genauere Bestimmung des Zusammenhangs zwischen a, b und Δ notwendig.

Es ist mir ein großes Vergnügen, Herrn Prof. Dr. L. S. Ornstein herzlich zu danken für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit.

Utrecht, Physisch Laboratorium der Rijks-Universiteit, Mai 1930.

Notiz zur optischen Dissoziation des Cäsiumjodids.

Von G. H. Visser in Delft.

(Eingegangen am 5. Juni 1930.)

Von Franck, Kuhn und Rollefson* sowie von Sommermeyer** und von Schmidt-Ott*** wurde das Absorptionsspektrum des Cäsiumjodids in Dampfform studiert. Das Spektrum, welches außer den von Sommermeyer unter besonderen Umständen gefundenen diffusen Banden aus einer Folge kontinuierlicher Absorptionsgebiete besteht, wurde von den zitierten Autoren in folgender Weise gedeutet:

Das langwelligste Kontinuum entspricht einer Dissoziation des Moleküls in normale Atome, das nächstfolgende einer solchen, wobei das Cäsiumatom im Normalzustand, das Jodatom jedoch im (metastabil) angeregten $2\,P_1$-Zustand auftritt. Die weiteren Kontinua können in gleicher Weise der Reihe nach gedeutet werden als den Dissoziationen in $Cs\,(2\,P_1,\ 2\,P_2) + J\,(2\,P_2)$ und $Cs\,(2\,P_1,\ 2\,P_2) + J\,(2\,P_1)$ entsprechend.

Von Kondratjew**** und Terenin† wurde nun experimentell gefunden, daß der Dampf von Cäsiumjodid bei Bestrahlung mit Licht von $\lambda \leqq 2100$ Å das blaue Cs-Dublett (4593, 4555 Å) emittiert, und diese Erscheinung wurde von ihnen gedeutet als eine optische Dissoziation des Moleküls, wobei das Cäsiumatom in den 3 P-Zustand übergeht, während das Jodatom unangeregt ist. Eine direkte experimentelle Prüfung, ob auch eine Dissoziation auftritt, bei der das Cäsiumatom in den 2 P-Zustand überführt wird, also die Beobachtung der Emission des Cs-Dubletts 8943, 8521 Å, fehlt dagegen bisher.

Im hiesigen Institut ist es nun gelungen, diesen Dissoziationsprozeß in $Cs\,(2\,P_{1,\,2}) + J\,(2\,P_2)$ direkt nachzuweisen, und zwar in folgender Weise: Aus dem bekannten Wert der Dissoziationswärme (74 cal) und der Anregungsenergie des $2\,P$ Cs-Atoms (34 cal) läßt sich berechnen, daß der obengenannte Prozeß bei Bestrahlen des Dampfes mit $\lambda \leqq 2600$ Å auftreten muß, was man auch dem Absorptionsspektrum entnehmen kann. Bekanntlich hat der Eisenfunken in diesem Wellenlängengebiet eine Menge starker Linien. Tatsächlich zeigte es sich nun, daß bei Bestrahlen des Cäsium-

* J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927.
** K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **49**, 548, 1929.
*** H. D. Schmidt-Ott zitiert bei K. Sommermeyer, l. c. S. 2.
**** V. Kondratjew, ZS. f. Phys. **39**, 191, 1926.
† A. Terenin, ZS. f. Phys. **44**, 713, 1927.

jodiddampfes mit diesem Funkenlicht außer dem blauen Dublett auch die Linie 8521 Å des Cs emittiert wurde.

Um sicherzustellen, daß das Auftreten der ultraroten Linie nicht indirekt mit der des blauen Dubletts verknüpft sei (z. B. durch Stoß zweiter Art oder stufenweise Emission) und also nur ein sekundärer Effekt wäre, wurde folgender Versuch gemacht:

Es wurde ein Lichtfilter (Glycerin + Wasser in Quarz), das nur Strahlung mit $\lambda > 2100$ Å durchließ, zwischen Funken und Absorptionsrohr gebracht und wieder die Fluoreszenzstrahlung wahrgenommen. Diesmal fehlte das blaue Dublett ganz, während die ultrarote Linie da war. Ein Versuch, die Emission bei monochromatischer Einstrahlung festzustellen, mißlang jedoch, da die Intensität der Fluoreszenzstrahlung zu schwach war, um merklichen Kontrast mit der starken Schwärzung, welche vom kontinuierlichen Spektrum des glühenden Ofens herrührte, zu geben. Schließlich seien noch einige experimentelle Einzelheiten erwähnt: Der Funken, welcher als Lichtquelle diente, wurde mit 10000 Volt aus einem 3 kV-Amp.-Transformator, mit dessen Sekundärklemmen eine Kapazität von 0,1 μF verbunden war, gespeist.

Der Dampf befand sich in einem evakuierten Quarzballon mit Zuleitungsrohr, das fortwährend mit der Pumpe in Verbindung stand.

Zu den Spektralaufnahmen wurde ein Glasspektrograph von Hilger (D 77) benutzt; als Platten dienten Ilford „Empress"-Platten, die mit Neocyanin sensibilisiert und mit Ammoniak hypersensibilisiert wurden.

Daß nur die Linie 8521 Å und nicht auch die Linie 8943 Å auf den Platten gefunden wird, ist nicht verwunderlich: erstens ist diese zweite Linie schwächer als die andere, und zweitens liegt die langwelligste Linie ziemlich weit vom Maximum der Empfindlichkeit der Neocyaninplatte entfernt.

Ich möchte schließlich Herrn Prof. Dr. H. B. Dorgelo für die Anregung zu dieser Arbeit herzlichst danken.

Delft, Natuurkundig Laboratorium der Technische Hoogeschool.

Die Temperaturstrahlung der ungefärbten Oxyde im Sichtbaren*.

Von **Gerhard Liebmann** in Berlin.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1930.)

Es wird eine neue einfache Methode zur pyrometrischen Temperaturbestimmung bei Körpern unbekannter Strahlungseigenschaften entwickelt und mit den bisherigen Methoden verglichen. Unter Zugrundelegung dieses Meßverfahrens wird bei einer Anzahl von ungefärbten Oxyden das Emissionsvermögen im Sichtbaren in Abhängigkeit von der Temperatur, der Wellenlänge, der Korngröße und dem Emissionswinkel untersucht, wobei gefunden wird, daß es von allen diesen Faktoren stark abhängt. Die Fehlermöglichkeiten der Messungen werden diskutiert.

1. Einleitung. Die Strahlung der Metalle in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und der Wellenlänge des emittierten Lichtes ist uns durch eine große Zahl von experimentellen Arbeiten recht gut bekannt. Der Einfluß der Oberflächenstruktur auf die Lichtemission ist ebenfalls vielfach untersucht worden. Von der Temperaturstrahlung der nichtmetallischen Körper weiß man dagegen noch recht wenig. Man hat zwar der Strahlung der hochschmelzenden Oxyde aus wissenschaftlichen und technischen Gründen seit langem großes Interesse entgegengebracht; doch die Messungen haben erst in wenigen Fällen, etwa beim Auerstrumpf (besonders durch Rubens und Ives, Kingsburry und Karrer**) und beim Nernststift (durch Kurlbaum und Güntherschulze, Nernst, Königsberger, Wiegand*** u. a.) zu einem abgerundeten Bilde geführt. Bei den übrigen Oxyden und Oxydgemischen liegt zwar eine große Reihe von Arbeiten vor, doch wurde das Emissionsvermögen meist nur für eine oder einige wenige Wellenlängen gemessen. Häufig wurde die wahre Temperatur der Oxyde gar nicht bestimmt, so daß die Resultate nur qualitativer Art sind. Auf den, wie es scheint, sehr wesentlichen Einfluß der Korngröße hat bisher fast nur F. Skaupy**** hingewiesen. Die Ab-

---

* Berliner Dissertation.

** H. Rubens, Ann. d. Phys. **18**, 725, 1905; **20**, 593, 1906; H. E. Ives, E. J. Kingsburry und K. Karrer, Journ. Frankl. Inst. **186**, 401, 624, 1918.

*** F. Kurlbaum und A. Güntherschulze, Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 428, 1903; W. Nernst, Phys. ZS. **7**, 380, 1906; J. Koenigsberger, ebenda **14**, 643, 1913; E. Wiegand, Dissertation Berlin 1923; ZS. f. Phys. **30**, 40, 1924.

**** F. Skaupy, ZS. f. Phys. **12**, 177, 1922; Phys. ZS. **28**, 842, 1927; Monatshefte f. Chem. **53/54**, 73, 1929 (Wegscheider-Festschrift); Sitzungsber. d. Wiener Akad. **138**, Suppl., 73, 1929; M. Pirani und K. Conrad, ZS. f. techn. Phys. **5**, 266, 1924; F. Skaupy und G. Liebmann, Phys. ZS. **31**, 373, 1930.

hängigkeit der Emission vom Emissionswinkel wurde überhaupt noch nicht beachtet. Einen guten Überblick über den bisherigen Stand geben die vor ziemlich kurzer Zeit erschienenen zusammenfassenden Artikel von F. Schröter* und Lax und Pirani**, so daß ich hier auf die bisherige Entwicklung wohl nicht näher einzugehen brauche.

In dieser Arbeit soll nun mit Hilfe einer neuen, einfachen Methode zur Bestimmung der wahren Temperatur unbekannter Strahler die Temperaturstrahlung von kompakten Oxydkörpern im sichtbaren Gebiet in Abhängigkeit von der Temperatur, der Wellenlänge, der Korngröße und dem Emissionswinkel untersucht werden. Unter Temperaturstrahlung ist hier diejenige Strahlung verstanden, die nur infolge der Wärmebewegung der Moleküle des erhitzten Körpers emittiert wird.

I. Die Ausführung der Versuche.

2. Die Herstellung und Erhitzung der Präparate. Erhitzt man Oxyde in Flammen, so zeigt sich bei vielen von ihnen eine deutliche Lumineszenz. Nichols, Howes und Wilber*** haben diese Erscheinung sehr eingehend untersucht und gefunden, daß sie im wesentlichen an bestimmte Temperaturen und an die Gegenwart von Wasserstoff im Heizgas gebunden zu sein scheint****. Auch bei einer Erhitzung der Oxyde durch

---

* F. Schröter, Selektive Temperaturstrahlung. Handb. d. Phys. Opt. (Herausgeber Gehrke) **2**, 857—906, 1928.

** E. Lax und M. Pirani, Temperaturstrahlung fester Körper. Handb. d. Phys. (Herausgeber Geiger und Scheel) XXI, S. 190—272, 1929.

*** E. L. Nichols, Phys. Rev. **22**, 420, 1923; Proc. Nat. Acad. Amer. **9**, 284, 1923; Phys. Rev. **25**, 376, 1925; Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 47, 1925; E. L. Nichols und H. L. Howes, Phys. Rev. **19**, 300, 1922; Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 42, 1922; Science (N. S.) **55**, 53, 1922, Nr. 1411; Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 139, 1929; E. L. Nichols, H. L. Howes und D. T. Wilber, Phys. Rev. **12**, 365, 1918; E. L. Nichols und D. T. Wilber, ebenda **17**, 453, 1921; W. S. Mallory, ebenda **14**, 54, 1919; E. L. Howes, ebenda **17**, 469, 1921.

**** Ich möchte dem eine Beobachtung hinzufügen, die ich an Aluminiumoxyd machen konnte, das aus Aluminiumhydroxyd durch Glühen hergestellt war und das im Leuchtgasluftgebläse auf über 1600° abs. erhitzt wurde. Brachte man den Oxydpreßkörper aus dem oxydierenden Teil der Flamme in den reduzierenden, so trat die typische, von Nichols als „blue glow" beschriebene Lumineszenz auf; nach längerer Versuchsdauer war hierbei der ganze Oxydkörper gleichmäßig hellgrau gefärbt. Wurde das Oxyd in die oxydierende Flammenzone zurückgebracht, so verschwand die Lumineszenz sofort, bald auch die Graufärbung. Der Schluß, daß es sich hierbei um eine Chemilumineszenz handelt, wobei das Oxyd teilweise zu Metall reduziert und dann wieder oxydiert wird, liegt nahe. Bei einem kristallisierten Aluminiumoxyd waren dagegen ähnliche Erscheinungen nicht zu bemerken.

Elektronen- bzw. Ionenbombardement, wie sie Phillips* anwandte, können Lumineszenzeffekte auftreten. Die Anwendung der Kathodolumineszenz des Aluminiumoxyd-Einkristalls, des weißen Saphirs und des Rubins als Kriterium für die Anwesenheit von Kathodenstrahlen ist ja bekannt, und Nichols, Howes und Wilber sowie Tanaka** haben die Kathodolumineszenz einiger anderer Oxyde nachgewiesen.

Um möglichst reine Temperaturstrahlung zu erhalten, muß man also elektrische Heizung wählen. Eine Heizung durch direkten Stromdurchgang, wozu an die vorgeheizten Oxydstäbe Hochspannung angelegt wird***, kam nicht in Frage. Die Untersuchung sollte an allen Oxyden unter gleichen Bedingungen ausgeführt werden; einige Oxyde leiten jedoch auch bei Weißglut noch so schlecht, daß extrem hohe Spannungen zur Erzielung der erforderlichen Leistungsaufnahme nötig gewesen wären. Eine Erhitzung durch einen Lichtbogen ist zwar möglich, erwies sich aber nicht als günstig. Es blieb also nur übrig, die Oxyde auf einen Träger aufzubringen, der elektrisch geheizt wurde. Da viele Oxyde im Vakuum oder in indifferenter Atmosphäre dissoziieren****, kam nur ein Trägermaterial in Frage, das sich an Luft auch bei hohen Temperaturen hält. Alle Versuche, die Oxyde nach dem Vorgang von Pirani† auf Kohlestäben zu erhitzen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis infolge des raschen Abbrandes der Kohle; das war auch der Fall, wenn die Oxyde in Form von Röhrchen durch einen innen durchgeführten und mit Stickstoff gespülten Kohlestab geheizt wurden.

Als geeigneter Heizkörper erwies sich nun der Nernststift, den schon Coblentz†† zu ähnlichen Zwecken benutzte, allerdings, ohne nähere Angaben darüber zu machen. Einige Versuche wurden auch auf Platinblechstreifen als Träger durchgeführt.

Nachdem die Röhrchen aus Nernstmasse††† mit den Platinzuführungen versehen und bei ihrer normalen Brenntemperatur vorgebrannt waren,

---

* M. L. Phillips, Phys. Rev. **32**, 832, 1928.

** E. L. Nichols, H. L. Howes und D. T. Wilber, l. c.; T. Tanaka, Journ. Opt. Soc. Amer. **7**, 287, 1924.

*** W. Coblentz, Jahrb. d. Radioakt. **7**, 123, 1910; Bull. Bur. Stand. **5**, 159, 1908; **6**, 301, 1910; **7**, 243, 1911.

**** H. E. Ives, E. J. Kingsburry und K. Karrer, l. c.; O. Ruff, ZS. f. Elektrochem. **30**, 356, 1924.

† M. Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 19, 1911.

†† W. Coblentz, l. c.

††† Herrn Dr. Ewest (Studien-Ges. f. elektr. Beleuchtung), der mir in freundlicher Weise die Nernströhrchen zur Verfügung gestellt hatte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

wurden die Oxyde nach folgendem Verfahren aufgetragen: die Oxyde wurden, bisweilen nach vorherigem Pulvern, mit destilliertem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dieser in sehr dünner Schicht (meist von etwa $^1/_{20}$ mm Dicke) auf den Nernststift aufgetragen, so daß dieser ganz bedeckt war. Dann wurde die Schicht über einem Bunsenbrenner getrocknet und der Nernststift durch Anlegen von Spannung auf etwa 50° über die höchste Temperatur erhitzt, bei der später gemessen wurde. Die Oxydschicht sinterte hierdurch zu einem festen Überzug zusammen. Dann wurde eine zweite Schicht nach demselben Verfahren aufgetragen usf., bis eine gesamte Schichtdicke von etwa $^1/_2$ mm erreicht war. In einigen Fällen, bei relativ groben Korngrößen, wurde etwas Zuckerlösung zugesetzt, die beim Glühen herausbrannte. Aus dem ermittelten Aschegehalt des verwandten Zuckers ergab sich, daß die Verunreinigung der Oxyde durch die Asche etwa ein Hundertstel pro Mille betrug, also keinen merklichen Einfluß auf die Strahlungseigenschaften haben konnte*. Das war auch an Präparaten festzustellen, die teils mit, teils ohne Zuckerzusatz aus Oxyden derselben Korngröße hergestellt wurden. Bei Magnesium- und Berylliumoxyd zeigten sich beim Anrühren mit Wasser hydrolytische Erscheinungen, die die Herstellung der Präparate sehr erschwerten. Die Chemikalien stammten größtenteils von der Auergesellschaft (D. G. A.); einige waren von Kahlbaum bezogen.

Eine Rekristallisation durch das Erhitzen auf dem Nernststift und ein damit verbundenes Durchsichtigwerden konnte ich nie bemerken. Es ist ja auch bekannt, daß diese Erscheinung bei den Oxyden meist erst bei sehr hohen Temperaturen auftritt**. Diese Temperaturen konnte ich jedoch nicht erreichen, da schon vorher durch Nachsintern eine so starke Rißbildung der Präparate eintrat, daß sie unbrauchbar wurden. Übrigens ergab die Korngrößenbestimmung vor und nach dem Glühen stets dieselben Werte, und bei verschieden hohen Temperaturen gesinterte Präparate zeigten (unter sonst gleichen Bedingungen) dieselben Strahlungseigenschaften.

3. Die Messung der wahren Temperatur. Eine große Schwierigkeit bei der Untersuchung der Strahlungseigenschaften unbekannter Körper

---

* H. Miething, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 201, 1916.

** Erhitzte ich dagegen Körper aus Thorium- und Magnesiumoxyd im Lichtbogen bis dicht unterhalb des Schmelzpunktes, so wurden sie merklich durchscheinend. Sie verformten sich dabei stark und wurden so hart, daß man Glas mit ihnen leicht ritzen konnte. Bisweilen wuchsen aus der Oberfläche sogar Kristallnadeln, deren Länge bis $1^1/_2$ mm betrug.

bildet die Bestimmung der wahren Temperatur der strahlenden Oberfläche. Bei Metallen hat man häufig aus dem betreffenden Material Hohlkörper mit kleinen Öffnungen hergestellt, deren Strahlung als „schwarz" angesehen wurde; man konnte dann mit dem Pyrometer leicht die Temperatur bestimmen. Man hat versucht, dieses Verfahren auch auf Oxyde zu übertragen, indem man in geheizte Oxydstäbe Löcher von geringem Durchmesser bohrte und diese Löcher anpyrometrierte. Da die Heizung in diesen Fällen stets von außen erfolgte (Miething, Forsythe*) und die Wärmeleitung der meisten Oxyde schlecht ist**, ist nicht immer gewährleistet, daß man auf diese Weise die richtige Temperatur der strahlenden Oberfläche erhält***. Bei der hier verwandten Erhitzungsmethode wäre diese Art der Temperaturmessung auch kaum anwendbar gewesen.

Daß man bei der Anwendung von Thermoelementen sehr vorsichtig verfahren muß und stets eine Zahl von Elementen verschiedener Drahtdicke (mit Extrapolation auf die Dicke Null) zu benutzen hat, um bei Körpern mit schlechter Wärmeleitfähigkeit die wahre Temperatur zu ermitteln, haben Ives, Kingsburry und Karrer**** gezeigt†. Die Temperaturmessung nach dieser Methode liefert zwar sehr genaue Resultate, ist jedoch außerordentlich umständlich.

Man könnte nun, besonders für die hier benutzte Erhitzungsart, aus der unschwer zu messenden wahren Temperatur des Heizkernes und der als bekannt vorausgesetzten Wärmeleitfähigkeit der Oxydschichten bei bekanntem Energieverbrauch nach der Wärmeleitungsgleichung den Temperaturabfall bis zur Oberfläche berechnen. In einigen Fällen lieferte diese Methode unter Zugrundelegung der von Norton†† angegebenen Wärmeleitfähigkeit von Oxyden Resultate, die gut zu den anderen Temperaturbestimmungen paßten; in den meisten Fällen war aber der wirkliche

---

* H. Miething, l. c.; W. E. Forsythe, Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 307, 1928.

** F. H. Norton, Journ. Amer. Ceram. Soc. **10**, 47, 1927, Nr. 1.

*** An einem kleinen Preßkörper aus Uranoxyduloxyd, dessen Maße nur $2 \times 2 \times 5$ mm betrugen, und in den ein Loch von 0,5 mm Durchmesser und 3,5 mm Tiefe gebohrt war, konnte ich bemerken, daß das Innere des Loches weniger strahlte als die Oberfläche. Der Oxydkörper wurde hierbei im Leuchtgas-Druckluftgebläse erhitzt und zeigte an seiner Oberfläche überall dieselbe schwarze Temperatur (im Rot). Ähnliche Beobachtungen machte F. Skaupy (nach einer mündlichen Mitteilung).

**** H. E. Ives, E. J. Kingsburry und K. Karrer, l. c.

† Z. B. zeigt hiernach ein Thermoelement von 0,25 mm Drahtdurchmesser bei 1650° abs. bereits 140° zu wenig an.

†† F. H. Norton, l. c.

Temperaturabfall bedeutend größer als der berechnete. Man hat das wohl auf eine größere Porosität meiner Präparate gegenüber den Nortonschen geschmolzenen Oxyden zurückzuführen.

Auch die von Wiegand* benutzte Methode, mit Hilfe der bekannten Schmelzpunkte von aufgelegten Metalldrähten die wahre Temperatur zu messen, benötigt viele Korrektionen für Wärmeverluste, ist also recht zeitraubend. Zudem liefert sie nur wenige, ziemlich weit auseinander liegende Werte.

Bei einer früheren Messung an Oxyden, die er in Kohlerohre eingesetzt hatte, hatte Pirani** die Temperatur der Oxyde der Temperatur des Kohlerohres gleichgesetzt. Dieses Verfahren, das sich durch seine Einfachheit auszeichnet, ist jedoch nur durchführbar, wenn keine hohen Ansprüche an die Genauigkeit gestellt werden. Wenn größere Genauigkeit gefordert wird, wird man auch bei dieser Methode beträchtliche Korrektionen anbringen müssen.

4. Die Reflexionsmethode. Eine weitere, mehrfach benutzte Temperaturmeßmethode ist folgende: Man bestimmt aus dem Reflexionsvermögen R_λ das Absorptionsvermögen A_λ (bei undurchsichtigen Körpern ist ja $A_\lambda = 1 - R_\lambda$) und berechnet dann mit Hilfe der Formel

$$\frac{1}{T_w} = \frac{1}{T_s} + \frac{\lambda}{c_2} \ln A_\lambda \qquad (1)$$

aus der gemessenen schwarzen Temperatur T_s die wahre Temperatur T_w. Rubens*** hatte so die wahre Temperatur von Auerstrümpfen zu bestimmen gesucht. Pirani und Conrad**** verbesserten diese Methode und wandten sie bei der Untersuchung kompakter Oxyde an. Sie bildeten hierzu die Anode einer Bogenlampe auf das Oxyd ab und verglichen sein Reflexionsvermögen mit dem von Magnesiumoxyd, das durch Verbrennen von Magnesiumband gewonnen wurde. Das Reflexionsvermögen so hergestellten Magnesiumoxyds ist durch die Messungen von Henning und Heuse† gut bekannt. Es scheint jedoch bisher noch nicht genügend darauf hingewiesen worden zu sein, daß man nur durch Messung des Gesamtreflexionsvermögens (d. h. des in den Halbraum zurückgestrahlten Lichtstromes) auf das Gesamtabsorptionsvermögen (bei der Wellenlänge λ) schließen kann. Der Zusammenhang zwischen Teilreflexionsvermögen und

---

* E. Wiegand, l. c.
** M. Pirani, l. c.
*** H. Rubens, l. c.
**** M. Pirani und K. Conrad, l. c. S. 1.
† F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **10**, 111, 1922.

Teilabsorptionsvermögen bei diffus reflektierenden Körpern, wie sie die meisten Oxyde darstellen, ist noch ungeklärt, und die Gleichheit von Teilabsorptionsvermögen und Teilemissionsvermögen erscheint auch nicht ganz trivial. Ich möchte in diesem Zusammenhang nur auf die Bemerkungen von F. Jentzsch* hinweisen. Man hätte also alle Messungen in einem Kugelphotometer auszuführen, was an der zu geringen Lichtstärke und anderen experimentellen Schwierigkeiten scheitern dürfte, oder die Indikatrix des betreffenden Oxydes aufzunehmen (d. h. die Kurve, die die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens vom Reflexionswinkel angibt) und über den ganzen Halbraum zu integrieren. Pirani und Conrad berichten, daß der hierdurch gewonnene Mittelwert bei Aluminiumoxyd und Chromoxyd mit dem Teilreflexionsvermögen unter 45° übereinstimmte, während das bei Magnesiumoxyd nach Henning und Heuse bei einem Winkel von etwa 52° der Fall ist. Pirani und Conrad nehmen außerdem an, daß Preßkörper aus Kristallpulvern in genügender Annäherung als völlig diffus reflektierend, d. h. dem Lambertschen Kosinusgesetz folgend anzusehen wären. Daß die Abweichungen vom Lambertschen Gesetz jedoch nicht unbeträchtlich sind, geht aus den eingehenden Messungen von Henning und Heuse, Pokrowski und H. Schulz** hervor. Man muß also die Indikatrix des Reflexionsvermögens vor der Untersuchung eines jeden unbekannten Körpers aufnehmen (da es nach den eben erwähnten Arbeiten nicht selbstverständlich ist, daß Körper nicht völlig gleicher Oberflächenbeschaffenheit und Strahlung dieselbe Indikatrix haben). Das genügt aber noch nicht, denn nun ist noch die Indikatrix des Emissionsvermögens aufzunehmen, um vom Gesamtemissionsvermögen auf das Teilemissionsvermögen schließen zu können für die Richtung, aus der der Körper pyrometriert wird. Dieser Punkt scheint bisher noch nicht beachtet worden zu sein.

Zu dieser Umständlichkeit kommt noch hinzu, daß diese Methode bei sehr hohen Temperaturen ungenau wird, da dann der Helligkeitsanteil infolge der Eigenstrahlung der zu untersuchenden Körper (diese ist stets von der Helligkeit des Bildes in Abzug zu bringen) den überwiegenden Einfluß hat.

Es ist ferner nötig, die Zeit zwischen der Messung des unbekannten Oxydes und des Magnesiumoxydschirmes möglichst zu verkürzen, da die zu verwendenden Lichtquellen hoher Leuchtdichte, also Wolfram- oder

---

* F. Jentzsch, Ann. d. Phys. **39**, 997, 1912.

** F. Henning und W. Heuse, l. c. S. 8; G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **30**, 66, 1924; **35**, 390, 1926; **36**, 472, 1926; H. Schulz, ebenda **31**, 496, 1925.

Kohlebogenlampen, beträchtliche zeitliche Helligkeitsschwankungen aufweisen.

Ich benutzte dazu die Anordnung der Fig. 1. Durch die Linse L_3 wird die Anode der Bogenlampe BL auf das zu untersuchende Präparat N abgebildet. Das abbildende Lichtbündel passiert hierbei den halbdurchlässigen Spiegel Sp, durch den zugleich ein Bild der Anode auf dem Magnesiumschirm Sch entworfen wird. Der abbildende Lichtstrom fällt sowohl auf N wie auf Sch senkrecht auf. Das Objektiv des Pyrometers Py, mit dem aus der schwarzen Temperatur des Bildes seine Intensität bestimmt wird, visiert N und Sch je unter dem Winkel von 45° an. Es genügt eine kleine Drehung des Pyrometers, um rasch hintereinander die Anodenbilder auf N und Sch zu messen. Die Spiegelebene muß mit der Halbierenden des Winkels $N—Py—Sch$ zusammenfallen. Der Spiegel wurde dadurch

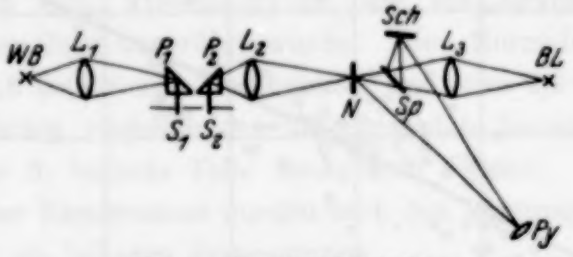


Fig. 1. Der optische Aufbau.

geeicht, daß an die Stelle des Oxydes ein zweiter Magnesiumoxydschirm gesetzt wurde und die Bildhelligkeiten auf beiden Schirmen verglichen wurden*.

In Fig. 2 sind zwei Meßreihen für das Emissionsvermögen des Aluminiumoxydes II für rotes Licht in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die schrägen Kreuze stellen die Werte dar, die ohne Verwendung der eben beschriebenen Anordnung, also durch zeitlich weiter getrennte Messungen nach der Reflexionsmethode (diesmal bei senkrechter Beobachtungsrichtung) gewonnen wurden, die senkrechten Kreuze die Werte, die mit Hilfe der Anordnung nach Fig. 1 gemessen wurden. Wie man sieht, geht die Streuung der Einzelwerte stark zurück. Diese letzteren Werte wurden mittels der Indikatrix des Emissionsvermögens (Fig. 10) auf das Emissionsvermögen senkrecht zur emittierenden Fläche umgerechnet (es ist hierbei also übereinstimmend mit Pirani und Conrad angenommen, daß man

* Der halbdurchlässige Spiegel war durch Aufdampfen von Silber auf eine Spiegelglasplatte im Hochvakuum hergestellt. Die Spiegelkonstante, d. h. das Verhältnis von reflektierter zu durchgelassener Lichtmenge betrug 1,14 (für rotes Licht).

durch Vergleich der Reflexionsvermögen unter 45° das Verhältnis der Gesamtreflexionsvermögen erhalten kann). Bei beiden Meßreihen wurde sowohl eine Wolframbogenlampe als auch eine Kohlebogenlampe benutzt. Die eingezeichnete Gerade ist die Mittelwertskurve für die Messungen nach der im folgenden zu beschreibenden Methode; die entsprechenden Einzelwerte sind durch Kreise markiert. Die Übereinstimmung der Mittelwerte ist demnach recht gut.

5. Die Temperaturmessung nach der Fleckmethode. Da die bisher erwähnten Temperaturmeßmethoden teils nicht genau genug, teils zu umständlich waren, wurde für die weiter unten mitgeteilten Messungen

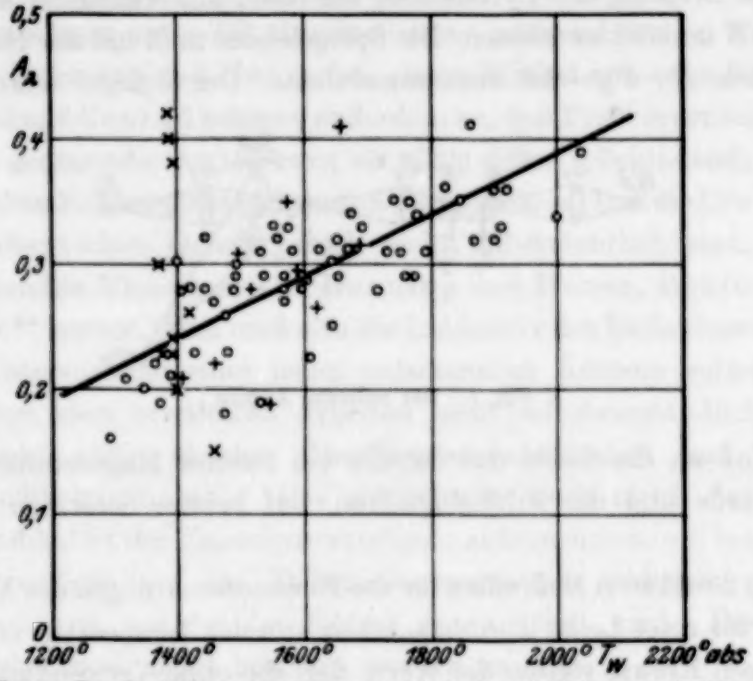


Fig. 2. Das Emissionsvermögen von Al_2O_3 I und II für $\lambda = 0{,}665\,\mu$ nach der Reflexionsmethode (× und +) und der Fleckmethode (○).

eine neue einfache Methode angewandt, die F. Skaupy bereits vor längerer Zeit angegeben hat*, ohne daß sie bisher praktisch benutzt wurde. Sie besteht darin, daß auf die zu untersuchende Substanz ein kleiner Fleck eines Materials bekannter Strahlungseigenschaften aufgebracht wird und aus der leicht zu messenden Temperatur des Fleckes auf die wahre Temperatur der Substanz selbst geschlossen wird. Voraussetzung dafür ist natürlich, daß das Fleckmaterial genügend definiert ist und nicht mit dem Untersuchungskörper reagiert. Außerdem müssen diese Flecke in gleicher Weise leicht reproduzierbar sein. Ich verwandte zunächst Flecke aus Uranoxydul-

* F. Skaupy, ZS. f. Phys. **12**, 177, 1922.

oxyd (Schering) und Platinmohr sowie aus einer Mischung von Platin- und Iridiummohr. Die letzteren wurden am zweckmäßigsten mit einer Platinchloridlösung zubereitet. Bei genügender Kleinheit des Fleckes scheint dieser bei Flammenheizung innerhalb von $\pm 10^0$ dieselbe Temperatur wie die Untersuchungskörper anzunehmen, während bei größerem Durchmesser beträchtlichere Abweichungen auftreten. Diese Messungen waren an Flecken ausgeführt, die auf Platinblech und Nernstmasse aufgebracht waren.

Bei der Erhitzung der Oxyde auf Nernststiften tritt jedoch ein Temperaturabfall im Fleck auf, der von seiner Dicke, seinem Durchmesser und der Temperatur des Oxydes abhängt. Da bei höherer Temperatur die oben genannten Flecksubstanzen zu stark verdampfen, verwandte ich zuletzt nur noch Flecken aus Nernstmasse der üblichen Zusammensetzung (85% Zirkonoxyd mit 15% Yttriumoxyd)*, die mit Zirkonoxychloridlösung zu einem dünnen Brei angerührt wurde. Die „Normaldimensionen" der Flecke waren 0,6 bis 0,8 mm Durchmesser und etwa 0,2 mm Dicke. Eine chemische Reaktion zwischen den aufgebrachten Nernstflecken und den Oxyden konnte in keinem Falle beobachtet werden. Die Strahlungseigenschaften der Nernstmasse wurden nach den Messungen von Wiegand für rotes Licht als bekannt angenommen.

Es mußte nun der „Normalfleck" geeicht werden. Dazu wurden Flecke der angegebenen Normalgröße auf Platinblechstreifen aufgetragen, die elektrisch auf verschiedene Temperaturen (bis dicht unterhalb des Schmelzpunktes) geheizt wurden. Die schwarzen Temperaturen der Nernstflecke und der dicht daneben liegenden Platinoberfläche wurden mit dem Pyrometer unter Verwendung des Rotfilters gemessen. Aus den schwarzen Temperaturen konnte nach Gleichung (1) die wahre Temperatur berechnet werden. Diese Messungen wurden an verschiedenen Platinblechen und einer großen Anzahl von Flecken wiederholt. Das Emissionsvermögen des Platins wurde zu 0,335 angesetzt; in einigen Fällen, in denen die Oberfläche deutliche Walzrillen aufwies, zu 0,35. Messungen auf Nernststiften selbst hatten dasselbe Ergebnis. In Fig. 3 ist der Unterschied ΔT zwischen der wahren Temperatur der Unterlage und der wahren Temperatur des Fleckes aus Nernstmasse in Abhängigkeit von der wahren Temperatur der Unterlage aufgetragen. ΔT ist also die Korrektion, die an der Temperatur des Nernstfleckes anzubringen ist, um zur wahren Temperatur des Oxydes zu gelangen (für die Praxis muß diese Korrektionskurve so um-

* Es handelte sich um dieselbe Nernstmasse, aus der Wiegand (l. c.) seine Nernststifte hergestellt hatte.

gezeichnet werden, daß ΔT in Abhängigkeit von der wahren oder der schwarzen Temperatur des Fleckes aufgetragen wird). Man sieht, daß bei hohen Temperaturen der Temperaturunterschied recht beträchtlich wird. Durch diese Eichkurve befreit man sich zugleich von der Unsicherheit, die dadurch entstanden sein könnte, daß die hier benutzte Nernstmasse nicht ganz dieselben Strahlungseigenschaften hätte wie die Wiegandsche, da jetzt die Messungen auf das relativ gut definierte Platin als Vergleichskörper bezogen sind.

Zunächst war jedoch noch nicht sicher, ob diese Korrektion für ein Oxyd als Unterlage statt Platinblech nicht andere Werte annehmen würde,

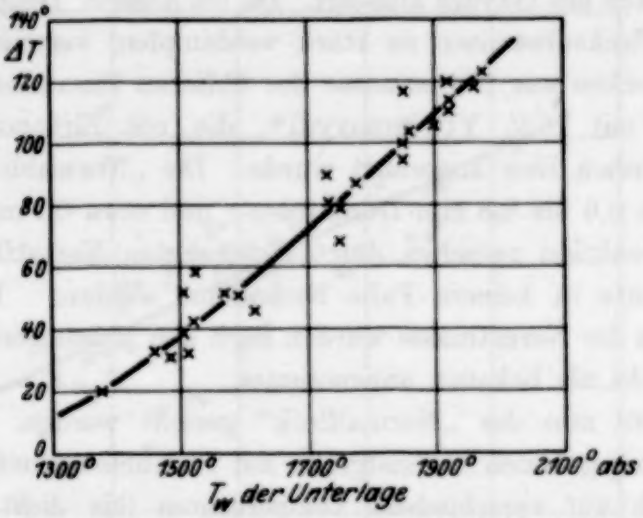


Fig. 3. Temperaturkorrektion für den „Normalfleck" aus Nernstmasse [$\Delta T = T_w$ (Oxyd) $- T_w$ (Nernstfleck)].

denn Wärmeleitung und Abstrahlung sind ja ganz andere. Es zeigte sich jedoch, daß die Korrektion nur von den Dimensionen des Fleckes selbst abhängt. Es wurden verschieden dicke Schichten von Aluminiumoxyd auf Platinblechstreifen aufgetragen; diese Oxydschichten erhielten je einen oder mehrere Nernstflecke. Trägt man nun den Temperaturunterschied, der zwischen Nernstfleck und Platinblech auftritt, als Funktion der Dicke der dazwischen liegenden Oxydschicht auf (die Schichtdicken wurden mit Hilfe eines Mikroskops gemessen) und extrapoliert auf die Schichtdicke Null, so erhält man innerhalb der Meßfehler ($\pm 10^0$) stets dieselben Temperaturdifferenzen, wie sie Fig. 3 zeigt. Die Kurven, die sich ergeben, haben parabelähnlichen Verlauf. Würde sich der Nernstfleck auf einer Oxydunterlage anders verhalten als auf dem Platinblech, so müßte sich das in einem Knick oder Wendepunkt dieser Kurven ausprägen, während sie tatsächlich nur eine geringe, stetige Krümmung aufweisen. Man erhält

übrigens gleichartige Kurven, wenn man die Temperaturen direkt auf Platinblech aufgetragener Nernstflecke gleichen Durchmessers, aber variabler Dicke mißt. Ein weiterer Beweis für die Unabhängigkeit der Temperaturkorrektion von der Natur der Unterlage scheint dadurch gegeben zu sein, daß für Aluminiumoxyd II die mit dieser „Fleckmethode" gemessenen Werte mit den nach der Reflexionsmethode gemessenen gut übereinstimmen (Fig. 2) und daß sich für Chromoxyd nach der Fleckmethode ebenfalls

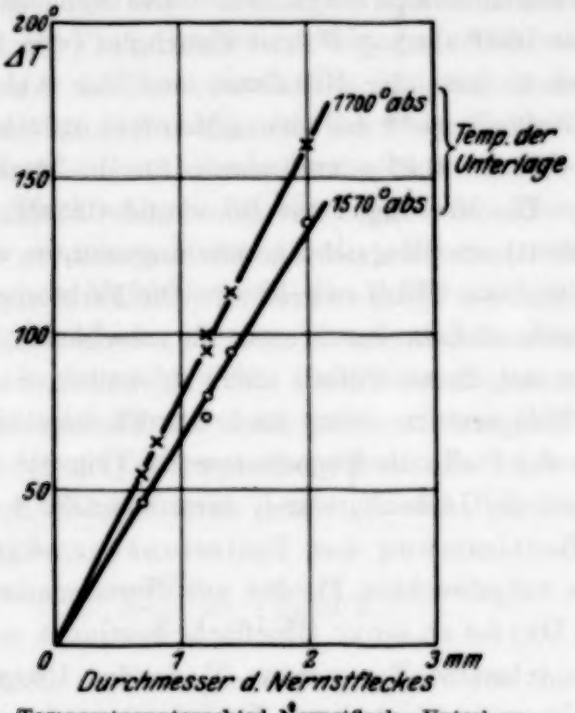


Fig. 4. Temperaturunterschied Nernstfleck—Unterlage bei Flecken verschiedenen Durchmessers.

Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen ergibt. Ist die Temperaturkorrektion im wesentlichen durch Wärmeleitungs- und Konvektionseffekte bedingt, wie es nach den Messungen an Nernstflecken verschiedener Größe den Anschein hat, so würde sich ihre Unabhängigkeit von der Natur der Unterlage in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Langmuir und von Wiegand* befinden.

Daß die Temperaturdifferenz des Fleckes gegen seinen Träger stark vom Durchmesser des Fleckes abhängt, zeigt Fig. 4. Bei verschiedenen Durchmessern ist hier für zwei ausgewählte Temperaturen der gemessene Unterschied eingetragen. Die Dicke der Flecken betrug 0,2 mm. Die Extrapolation auf den Durchmesser Null liefert (ebenso wie die auf die Dicke Null) dieselbe Temperatur, wie sie das Platinblech besitzt.

* I. Langmuir, Phys. Rev. **34**, 401, 1912; E. Wiegand, l. c.

Der mittlere Fehler der Temperaturkorrektionskurve (Fig. 3) beträgt etwa $\pm 7^0$. Dazu kommt noch ein systematischer Fehler, der in der Unsicherheit der benutzten Werte des Emissionsvermögens für glühendes Platin liegt* und etwa 3 bis 5^0 betragen dürfte.

6. Das Pyrometer. Das Pyrometer war ein Glühfadenpyrometer nach Holborn-Kurlbaum mit dreifacher Vergrößerung. Es wurde mehrmals mit einer von der Reichsanstalt in schwarzer Temperatur geeichten Wolframbandlampe verglichen. Die Meßgenauigkeit betrug ohne Rauchglas (bis 1680^0 abs.) $\pm 3^0$, mit Rauchglas (von 1500 bis 2100^0 abs.) $\pm 5^0$. Es wurde stets der Mittelwert aus vier Ablesungen genommen. Die effektive Wellenlänge** des verwandten Schottschen Rotfilters *F* 4512 betrug etwa 0,66 bis 0,67 μ und wurde für die Rechnungen zu 0,665 μ angenommen. Die Messungen mit Blau- und Grünfilter (*BG* 9 und *VG* 2 der Firma Schott) erwiesen sich als sehr ungenau, da die spektrale Durchlässigkeitsbreite dieser Filter zu groß ist. Die Farbtemperaturen der Oxyde und des Pyrometerfadens waren meist so verschieden, daß an ein exaktes Pyrometrieren mit diesen Filtern nicht zu denken war.

Bei der Temperaturmessung nach der Fleckmethode befand sich das Pyrometer an der Stelle der Bogenlampe *BL* (Fig. 1); der halbdurchlässige Spiegel *Sp* und die Linse L_3 waren dann ebenfalls fortgenommen.

7. Die Bestimmung des Emissionsvermögens im Rot. Ist mit Hilfe des aufgebrachten Fleckes aus Nernstmasse die wahre Temperatur T_w des Oxydes an seiner Oberfläche bestimmt worden, und hat man zugleich seine schwarze Temperatur T_s in der Umgebung des Fleckes gemessen, so kann man sofort sein Emissionsvermögen für die betreffende Wellenlänge nach der Formel $A_\lambda = E_{\lambda T_s}/E_{\lambda T_w}$ berechnen. $E_{\lambda T}$ bedeutet hierin die von einem schwarzen Körper der Temperatur T bei der Wellenlänge λ emittierte Energie (auf entsprechende Einheiten bezogen). Man erhält also wahre Temperatur und Emissionsvermögen nach der „Fleckmethode" durch nur zwei Messungen, die rasch aufeinanderfolgen, wodurch Temperaturschwankungen wenig störend werden. Auch die Umrechnung ist nicht so zeitraubend wie bei den meisten anderen Methoden.

Die Messungen wurden stets an verschiedenen Präparaten mit mehreren Meßflecken ausgeführt. Die Mittelwerte aus je vier zusammen ausgewerteten Bestimmungen des Emissionsvermögens für rotes Licht ($\lambda = 0{,}665\,\mu$) wurden in Abhängigkeit von der wahren Temperatur der Oberfläche auf-

* A. G. Worthing, Phys. Rev. **28**, 174, 1926, Fig. 4; abgedruckt im Handb. d. Phys. XXI, S. 223.

** P. D. Foote, Bull. Bur. Stand. **12**, 483, 1916, Nr. 4.

getragen und die mittlere Kurve durch diese Punkte gelegt. Die Streuung der Meßpunkte ist immerhin noch so groß, daß diese Kurven stets als Gerade durchgezogen wurden. Ein Beispiel für die bei dieser Messung übliche Streuung gibt Fig. 2 (die Werte nach der Fleckmethode sind durch Kreise gekennzeichnet). Sämtliche Werte für A_λ beziehen sich auf Emission senkrecht zur Oberfläche.

Soweit irgend möglich, wurden alle Rechnungen graphisch ausgeführt nach der Methode der logarithmischen Isochromaten*. Die Werte der benutzten Konstanten des Planckschen Strahlungsgesetzes waren $c_1 = 5{,}88 \cdot 10^{-13}$ Watt . cm², $c_2 = 1{,}432$ cm · Grad. Die Genauigkeit der graphischen Rechenmethoden beträgt etwa 1%, ist für diese Untersuchungen also vollkommen ausreichend. Denn man kann annehmen, daß die Temperaturmessung nach der Fleckmethode bei einer mittleren Temperatur, z. B. 1700° abs., bei einer einzelnen Messung auf $\pm 10^0$ genau ist, sofern man nur die pyrometrischen Meßfehler und die Fehler infolge ungenügender Gleichmäßigkeit der Meßflecke, die den Hauptanteil zu dieser Streubreite von 20° beitragen, in Betracht zieht, nicht aber diejenigen Fehler, die aus der Ungenauigkeit der Temperaturkorrektionskurve (Fig. 3) herrühren. Man kann ferner in diesem Temperaturbereich den Fehler in der schwarzen Temperatur T_s zu $\pm 5^0$ annehmen. Legt man das Wiensche Gesetz zugrunde, so ergibt sich

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{c_2}{\lambda T^2} \Delta T.$$

Der prozentische Fehler im Emissionsvermögen wird also (im ungünstigsten Falle)

$$\frac{\Delta A_\lambda}{A_\lambda} = \left|\frac{\Delta E_{\lambda T_s}}{E_{\lambda T_s}}\right| + \left|\frac{\Delta E_{\lambda T_w}}{E_{\lambda T_w}}\right| = 4{,}5\% + 7{,}5\% = 12\%.$$

Hierbei sind folgende Zahlen zugrunde gelegt:

$$T_w = 1700^0 \text{ abs.}, \; T_s = 1550^0 \text{ abs.}, \; \lambda = 0{,}665\,\mu, \; \Delta T_s = \pm 5^0, \; \Delta T_w = \pm 10^0;$$

A_λ hat in diesem Beispiel den Wert 0,29. Für sehr geringe Emissionsvermögen steigt nach der obigen Formel der prozentische Fehler etwas an. Diese Fehler stehen in Übereinstimmung mit der tatsächlich aufgetretenen Streuung (Fig. 2). Während nun diese Fehler durch eine Häufung

* Um die umfangreichen Nomogramme aufzustellen, berechnete ich zuerst die Kurve $\frac{1}{e^{c_2/\lambda T} - 1}$ in Abhängigkeit von λT. Mit Hilfe dieser Kurve vereinfacht sich die Berechnung der Kurventafeln sehr.

von Messungen verkleinert wurden, so daß die Mittelwertskurve auf etwa $\pm 6\%$ genau ist, tritt noch ein systematischer Fehler unbekannter Richtung von 8% dadurch auf, daß die Temperaturkorrektionskurve selbst in diesem Bereich nur auf etwa $\pm 10^0$ festliegt. Auf einen weiteren systematischen Fehler, der auf der Durchstrahlung der heißeren inneren Schichten der Oxydpräparate beruht, möchte ich jetzt ausführlicher eingehen.

8. Die Durchstrahlung. Um den Fehler, der durch die aus den unter der Oberfläche gelegenen heißeren Schichten dringende Strahlung hervorgerufen wird, abschätzen zu können, möchte ich zunächst einige allgemeine Betrachtungen über die Lichtemission von Körpern anstellen, die aus durchsichtigen kleinen Kristallen aufgebaut sind.

Jeder von diesen kleinen Kristallen strahlt zwar selbst nur wenig, da sein Emissionsvermögen infolge seiner Durchsichtigkeit gering ist. Aber gerade infolge dieser Durchsichtigkeit dringt auch ein Teil der Strahlung der weiter im Innern gelegenen Kristalle an die Oberfläche. Steigert man, von einer dünnen Lage von Kristallen ausgehend, die Schichtdicke, so wächst die Strahlung der Oberfläche, das Emissionsvermögen des Körpers nimmt zu (auf Kosten der Durchlässigkeit). Hat man einen genügend dicken Einkristall, so muß sein Emissionsvermögen schließlich gleich $1 - R_i$ werden, er muß also nahezu „schwarz" strahlen (da $R \ll 1$ ist); dasselbe gilt für erhitzte Gase in genügender Schichtdicke, wie Paschen* auch experimentell nachgewiesen hat, und für Flüssigkeiten, z. B. geschmolzenes Glas**. Bei Kristallpulvern liegen die Verhältnisse infolge der Diffusion des Lichtes an den vielen Trennungsflächen im Innern anders. Hier steigt das Emissionsvermögen durch Vergrößerung der Schichtdicke nur bis zu einem bestimmten Grenzwert an, der unterhalb der Strahlung eines schwarzen Körpers gleicher Temperatur liegt, und außer von der Temperatur im wesentlichen von der Teilchengröße (also von der Zahl der diffundierenden Trennungsflächen) abzuhängen scheint***. Eine weitere Vergrößerung der Schichtdicke bewirkt keine Vermehrung der Oberflächenstrahlung. Unter gewissen vereinfachenden Annahmen läßt sich das leicht zeigen.

Ich betrachte eine Schicht des Körpers von der Dicke dl im Abstand l von der Oberfläche ($l = 0$). Ich nehme nun an, daß die Schichtdicke dl zwar klein sei gegen die Gesamtdicke L des Körpers, aber noch hinreichend groß gegen die Teilchengröße a. Die Absorption, die ein senkrecht in die Schicht eintretender Lichtstrahl beim Durchlaufen der Schicht erfährt,

* F. Paschen, Wied. Ann. **51**, 1, 1894.
** G. Gehlhoff und M. Thomas, Glastechn. Ber. **4**, 210, 1926/27.
*** F. Skaupy und G. Liebmann, l. c.

wird sich aus zwei Teilen zusammensetzen. Einmal wird ein Anteil des Lichtes im Innern der direkt durchstrahlten Teilchen absorbiert; diese Absorption ist von der Art, wie wenn die Schicht nicht durch Trennungsflächen unterteilt wäre. Außerdem wird jedoch ein Teil des die Schicht durchsetzenden Lichtes an den Trennungsflächen der einzelnen Kristallkörner reflektiert; ein gewisser Bruchteil dieses an den Korngrenzen gestreuten Lichtes wird wieder zur Absorption beitragen, dadurch, daß ein Teil des in einem bestimmten Volumenelement gestreuten Lichtes an anderen Stellen der Schicht doch absorbiert wird. Diese beiden Anteile der wahren Absorption, den auf direktem Wege und den indirekt durch Streuung hervorgerufenen, will ich als „Emissionskoeffizienten" ε zusammenfassen; denn nach dem Kirchhoffschen Gesetz stellt ε den von der Schicht emittierten Bruchteil der Strahlung eines schwarzen Körpers derselben Temperatur dar*. Ein weiterer Teil des gestreuten Lichtes trägt jedoch zum gesamten Reflexionsvermögen bei. Die gesamte Schwächung, die ein Lichtstrahl beim senkrechten Durchgang durch die Schicht erleidet, wird also durch einen Schwächungskoeffizienten k gegeben, der im allgemeinen größer ist als ε. Das Verhältnis von k zu ε wird im wesentlichen von der Korngröße abhängen**; nur für den Fall des Einkristalls,

* Der innere Emissionswinkel soll im folgenden nicht berücksichtigt werden, da es einmal nicht feststeht, welche Winkelabhängigkeit anzunehmen ist, andererseits selbst die Annahme des einfachsten, des Lambertschen Gesetzes zu ziemlichen mathematischen Komplikationen führt, ohne daß viel gewonnen wird. Sowohl die Betrachtungsweise wie die Ergebnisse werden im Prinzip davon nicht beeinflußt.

** Macht man die Annahme, daß $k = \varepsilon + n\delta$ ist, wobei n die Teilchenzahl in der Schicht dl und δ ein Maß für die durch ein einzelnes Teilchen bedingte Lichtzerstreuung ist, die in erster Näherung von der Teilchengröße unabhängig angenommen sei, so wird man auf die Formel

$$E_{\lambda T} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + n\delta}\,(1 - e^{-(\varepsilon + n\delta)L})\,E_{\lambda T}^{(S,K)} \cdot q$$

geführt. Da n proportional zu $1/a$ ist (es kommen ja nur die Teilchen in Frage, die auf dem Wege des Lichtstrahles liegen), so wird also n proportional zur Abnahme der Korngröße wachsen. Das wirkt sich in $E_{\lambda T}$ so aus, daß $E_{\lambda T}$ über einen gewissen Bereich annähernd konstant bleibt für $(\varepsilon + n\delta)\,L < 0{,}1$), um dann ziemlich plötzlich stark abzufallen ($0{,}1 < (\varepsilon + n\delta)\,L < 10$); schließlich nähert sich $E_{\lambda T}$ mit weiter abnehmender Korngröße asymptotisch dem Werte 0, falls nicht bei den extrem kleinen Korngrößen ein anderes Gesetz in Kraft tritt. Das wäre also das Gesetz für den Abfall des Emissionsvermögens bei sehr kleinen Korngrößen, wie er kürzlich von F. Skaupy und mir behauptet worden ist (l. c.). Daß ein Abfall bei Verringerung der Korngröße tatsächlich auftritt, ergibt sich aus den weiter unten mitgeteilten Messungen. Der Ansatz $k = \varepsilon + n\delta$ führt übrigens unmittelbar zum Beerschen Gesetz, das von der Erfahrung in den meisten Fällen sehr gut bestätigt worden ist (G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **31**, 14, 514, 1925 u. a.).

in dem keine inneren reflektierenden Flächen vorhanden sind, ist $\varepsilon = k$. Bezeichnet man mit $E^{(SK)}_{\lambda T}$ die Energiedichte des schwarzen Körpers, so ist die von der Schicht dl für den Querschnitt q emittierte Strahlung $dE = \varepsilon \cdot q \cdot dl \cdot E^{(SK)}_{\lambda T}$. Auf dem Wege zur Oberfläche wird sie auf den Betrag $dE \cdot e^{-kl}$ geschwächt. Die Gesamtstrahlung $E_{\lambda T}$ der Oberfläche erhält man durch Integration über alle Schichten:

$$E_{\lambda T} = \varepsilon \cdot E^{(SK)}_{\lambda T} \cdot q \cdot \int_0^L e^{-kl} dl = \frac{\varepsilon}{k} E^{(SK)}_{\lambda T} \cdot q \cdot (1 - e^{-kL}).$$

Wir haben also im wesentlichen (abgesehen vom inneren Emissionswinkel) das Lommelsche Gesetz* erhalten. Es läßt in der von Lommel aufgestellten Form allerdings keinen Schluß auf das diffuse Reflexionsvermögen, insbesondere dessen Winkelabhängigkeit zu, so daß die Frage nach seiner Richtigkeit für die Emission immer noch offen ist.

Das Emissionsvermögen des ganzen Polykristallkörpers wird also durch den Ausdruck

$$A_\lambda = \frac{\varepsilon}{k} (1 - e^{-kL}) \tag{2}$$

dargestellt. Bei hinreichender Schichtdicke, die von k, also im wesentlichen von der Korngröße abhängt, wird demnach $A_\lambda = \varepsilon/k$.

Bei dieser Betrachtung war angenommen, daß alle Schichten die gleiche Temperatur haben. Bei der Erhitzung durch einen Heizkern stellt sich jedoch ein Temperaturgefälle von innen nach außen ein (bei Flammenheizung tritt der umgekehrte Fall auf). Ich will hier annehmen, daß dieses Temperaturgefälle linear mit der Schichtdicke l geht, daß also $T = T_0(1+\alpha l)$ ist**. T_0 sei hierin die Temperatur der Oberfläche. Außerdem sei der Temperaturgradient α so klein, daß in erster Näherung $\frac{1}{1+\alpha l} = 1 - \alpha l$ gesetzt werden kann. Die Messungen des Temperaturgefälles Kern—Oberfläche zeigen, daß diese Annahme noch fast gerechtfertigt ist. Jetzt ist also $E^{(SK)}_{\lambda T}$ eine Funktion der Entfernung l von der Oberfläche; legt

---

* E. Lommel, Wied. Ann. **10**, 449, 631, 1880.

** Die Integration der Wärmeleitungsgleichung liefert allerdings für den hier vorliegenden Fall (koaxiale Zylinder) nicht linearen, sondern logarithmischen Temperaturabfall. Die Unterschiede in dem hier vorkommenden Schichtdickenbereich sind aber so gering (unter 10%), daß sie gegenüber den großen Vereinfachungen, die die Annahme des linearen Temperaturabfalls herbeiführt, nicht ins Gewicht fallen. Die Integration würde sich bei strengerer Behandlung nicht in geschlossener Form ausführen lassen.

man das Wiensche Gesetz für das hier betrachtete Wellenlängen- und Temperaturgebiet zugrunde, so ergibt sich

$$E_{\lambda T}^{(S K)} = \frac{2 c_1}{\lambda^5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} = \frac{2 c_1}{\lambda^5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T_0}(1-\alpha l)} = E_{\lambda T_0}^{(S K)} \cdot e^{\frac{c_2 \alpha}{\lambda T_0} l}.$$

Der ganze bei der Wellenlänge λ senkrecht aus der Oberfläche austretende Energiestrom wird also dargestellt durch

$$E'_{\lambda T} = \varepsilon \cdot E_{\lambda T_0}^{(S K)} \cdot q \cdot \int_0^L e^{-(k-\beta) l} \, dl = \frac{\varepsilon}{k-\beta} E_{\lambda T_0}^{(S K)} \cdot q \, (1 - e^{-(k-\beta) L}),$$

wenn zur Abkürzung

$$\frac{c_2 \alpha}{\lambda T_0} = \beta \tag{3}$$

gesetzt wird. Man bestimmt daher experimentell das vergrößerte, scheinbare Emissionsvermögen

$$A'_\lambda = \frac{\varepsilon}{k-\beta} (1 - e^{-(k-\beta) L}). \tag{4}$$

Der prozentuale Fehler infolge der Durchstrahlung der heißeren Schichten wird also durch den Ausdruck

$$\frac{\Delta A_\lambda}{A_\lambda} = \frac{A'_\lambda - A_\lambda}{A_\lambda} = \frac{k}{k-\beta} \cdot \frac{1 - e^{-(k-\beta) L}}{1 - e^{-k L}} - 1$$

gegeben, in erster Näherung (für hinreichend großes L), also durch

$$\frac{\Delta A_\lambda}{A_\lambda} = \frac{\beta}{k-\beta}. \tag{5}$$

Dieser systematische Fehler läßt sich nun annähernd abschätzen. Die Größe β hängt außer von bekannten Werten nur vom experimentell leicht bestimmbaren Temperaturunterschied Kern—Oberfläche und der Oberflächentemperatur selbst ab. Dieser Temperaturunterschied beträgt bei 0,5 mm Schichtdicke etwa 120 bis 250° zwischen 1200 und 2200° abs. (mit steigender Temperatur innerhalb der Fehlergrenzen annähernd linear ansteigend), scheinbar unabhängig von der Art des Oxydes (da die Wärmeleitfähigkeiten der meisten „weißen Oxyde" wenig voneinander verschieden sind*, hängt der Temperaturabfall sicher wieder hauptsächlich von Korngröße und Porosität ab). Man kann also $\alpha = 0{,}2$ ansetzen. Nimmt man, wie in dem früheren Beispiel, $T_0 = 1700°$ an, so ergibt sich für rotes Licht

* F. H. Norton, l. c.

($\lambda = 0{,}665\,\mu$) $\beta = 2{,}5\,[\mathrm{mm}^{-1}]$. Die Größe k ist dagegen einer experimentellen Bestimmung sehr schwer zugänglich. Jedenfalls reichen die bisherigen Meßmethoden hierzu noch nicht aus, außerdem macht die Dickenmessung der sehr dünnen, hierbei in Betracht kommenden Schichten infolge der schlechten Definierbarkeit der aus kleinen Kristallen bestehenden Oberfläche große Schwierigkeiten. Man kann jedoch für k annähernd eine obere Grenze angeben. Es hat sich nämlich gezeigt (bei Korngrößen zwischen 1 und 5 μ), daß eine Erhöhung der Schichtdicke über 0,2 mm die Oberflächenstrahlung nicht merklich beeinflußt, wenn die Oberfläche stets auf dieselbe Temperatur gebracht wird. Da Emissionsunterschiede von 5% noch sehr gut meßbar sind, so ergibt sich nach Formel (4), daß $e^{-(k-\beta)L} < 0{,}05$ sein muß, woraus mit den angegebenen Werten $k > 17{,}5\,[\mathrm{mm}^{-1}]$ folgt, also $\frac{\Delta A_\lambda}{A_\lambda} < 16\%$. Hiermit stimmt auch überein, daß Henning und Heuse* fanden, daß sich das Reflexionsvermögen des kalten Magnesiumoxyds nicht merklich bei Schichtdicken über 0,2 mm ändert. Ihre Korngröße war zwar etwas geringer (s. unten) als die von mir meist verwandte, aber es ist ja bekannt, daß die Durchlässigkeit mit steigender Temperatur abnimmt**, wodurch dieser Unterschied sicher kompensiert wird. Außerdem war die Genauigkeit der Messungen von Henning und Heuse bedeutend größer als die hier angenommene, so daß der Fehler von 16% sicher eine obere Grenze für die Durchstrahlung darstellen dürfte. Das wird auch durch die weiter unten mitgeteilten Ergebnisse bei Aluminiumoxyd wahrscheinlich gemacht. Die Mittelwerte des Emissionsvermögens (Fig. 2) für zwei recht verschiedene Korngrößen (2 bis 4 μ und 5 bis 20 μ) unterscheiden sich nämlich nicht meßbar, und die Reflexionsmethode hat bei diesen Präparaten dieselben Werte innerhalb der Streugrenze geliefert. Bei der Reflexionsmethode dürfte ja der Durchstrahlungseffekt kaum eine Rolle spielen.

Die Durchstrahlung führt übrigens im umgekehrten Sinne zu Fehlern, wenn man schlecht wärmeleitende Körper von außen erhitzt, da dann die inneren Schichten einen zu geringen Beitrag zur Emission liefern,

---

* F. Henning und W. Heuse, l. c.

** Vgl. F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **20**, 132, 1923 und F. Schröter, l. c. An 0,2 mm dicken Preßpastillen aus Aluminiumoxyd (Korngröße etwa 10 bis 20 μ), die im Gebläse erhitzt wurden, konnte ich dieselbe Beobachtung machen. Während in der Kälte auf der Rückseite der Pastille das Projektionsbild einer Kohlenbogenlampe noch deutlich sichtbar war ($D_\lambda \sim 0{,}01$ im Rot), verschwand es bei Erhitzung auf Rotglut vollkommen.

da sie kälter sind als die Oberfläche. Man findet also in diesem Falle ein zu geringes Emissionsvermögen.

9. Die Messung des Emissionsvermögens bei verschiedenen Wellenlängen. Nachdem die Abhängigkeit des Emissionsvermögens von der Temperatur bei der Wellenlänge $\lambda = 0{,}665\,\mu$ für ein Oxyd ermittelt war, wurde das Emissionsvermögen für die anderen Wellenlängen im Sichtbaren mit einem König-Martensschen Spektralphotometer neuester Konstruktion (der Firma Schmidt & Haensch) für einige ausgewählte Temperaturen gemessen. Als Vergleichsstrahler diente eine Wolframbandlampe. Diese war an einer Reichsanstaltslampe für $\lambda = 0{,}665\,\mu$ geeicht worden und wurde mehrmals nachkontrolliert; hierbei zeigten sich jedoch keine Änderungen, die über die Eichgenauigkeit ($\pm 2^0$) hinausgingen. Die schwarzen Temperaturen der Wolframbandlampe für die anderen Wellenlängen waren unter Berücksichtigung der Glasabsorption nach den Messungen des spektralen Emissionsvermögens des Wolframs von Forsythe und Worthing* berechnet worden. Fig. 1 zeigt den Aufbau der Apparatur. Der Glühkörper der Wolframbandlampe WB wurde durch die Linse L_1 und das totalreflektierende Prisma P_1 auf den einen Eintrittsspalt S_1 des Spektralphotometers abgebildet, das Oxydpräparat N durch die Linse L_2 und das Prisma P_2 auf den anderen Spalt S_2. Die Abbildung der Wolframbandlampe erfolgte etwas vergrößert, so daß der Spalt gerade ausgeleuchtet war von dem Teil des Wolframbandes, der dicht neben der Eichmarke lag. Das Oxydpräparat wurde etwas verkleinert abgebildet, so daß etwa zwei Drittel der Länge und die Hälfte der Breite des Präparates den Spalt beleuchtete. Das Spektralphotometer war an einem Heliumrohr geeicht. Die Stromstärken des Nernststiftes, der das Oxyd trug, und der Wolframbandlampe konnten durch Widerstände mit Grob- und Feinregulierung sorgfältig abgestimmt werden.

Bei der Ausführung der spektralphotometrischen Messung wurde folgendermaßen verfahren: Nachdem aus der wahren Temperatur des Oxydes, bei der die Messung durchgeführt werden sollte, mit Hilfe des schon bekannten Emissionsvermögens für rotes Licht (Fig. 5) die zugehörige schwarze Temperatur errechnet war, wurde die Stromstärke der Wolframbandlampe so eingestellt, daß das Wolframblech an der Eichmarke diese schwarze Temperatur hatte. Dann wurde die Stromstärke des Nernststiftes so einreguliert, daß bei der eingestellten Wellenlänge $\lambda = 0{,}665\,\mu$ in der Nullstellung des

* W. E. Forsythe und A. G. Worthing, Astrophys. Journ. **61**, 146, 1925; vgl. Handb. d. Phys. XXI, S. 226, Abb. 38 und 39. Zwischen den Wellenlängen $\lambda = 0{,}665\,\mu$ und $\lambda = 0{,}467\,\mu$ wurde linear interpoliert.

Nicols ($\varphi_1 = \varphi_2 = 45^0$) beide Halbfelder dieselbe Helligkeit zeigten. Die Stromstärken von Wolframbandlampe und Nernststift wurden dann mit Hilfe von Präzisionsamperemetern möglichst konstant gehalten. Zur Kontrolle, ob die Spalte richtig ausgeleuchtet waren, wurde die schwarze Temperatur des Oxydes im Roten stets noch mit dem Pyrometer gemessen. Das Oxydpräparat war hierzu auf einem Ring drehbar gehaltert, so daß die Seite mit dem Pyrometer anvisiert werden konnte, die nachher den Spalt beleuchtete. Es wurde in allen Fällen Übereinstimmung bis auf etwa 5^0 gefunden, also innerhalb der Meßgenauigkeit. Bei den zur Messung ausgewählten Präparaten wies der Teil, der noch zur Abbildung auf den Photometerspalt gelangte, keine größeren Temperaturunterschiede an den verschiedenen Stellen als 5^0 auf. Zur Vermeidung von „falschem Licht" wurden alle Messungen im Dunkeln ausgeführt.

Da beide Leuchtkörper an das städtische Netz angeschlossen waren, waren trotz aller Bemühungen, die Ströme konstant zu halten, Schwankungen nicht vermeidlich; Stromschwankungen von $^1/_2\%$ waren im Spektralphotometer bereits eben bemerkbar. Ich versuchte, sie dadurch nach Möglichkeit klein zu halten, daß vor und nach jeder Photometerablesung die Stromstärken auf ihren Sollwert hin kontrolliert wurden. Der Aufbau war hierzu so getroffen, daß alle Instrumente zusammen abgelesen werden konnten und alle Regelwiderstände in bequemer Reichweite waren. In jeder Meßreihe wurden, je nach den Schwankungen, fünf bis zehn Ablesungen bei jeder Wellenlänge vorgenommen. Der Wellenlängenabstand der Meßpunkte betrug 25 mμ. Sämtliche Kurvenpunkte wurden durcheinander aufgenommen, und die ganze Kurve mehrmals durchgemessen, wobei nach zwei bis drei Einstellungen immer wieder bei $\lambda = 0{,}665\,\mu$ kontrolliert wurde, ob die Sollwerte der Stromstärken sich nicht geändert hatten. Es wurden stets mehrere Meßreihen an verschiedenen Präparaten desselben Oxydes ausgeführt, und zwar so, daß auch die Kurven für die verschiedenen Temperaturen in wechselnder Reihenfolge aufgenommen wurden.

Die Berechnung der Resultate erfolgte wieder mit Hilfe der logarithmischen Isochromaten. Die Genauigkeit innerhalb der einzelnen Meßreihe beträgt, abgesehen von den letzten im Roten und Blauen angegebenen Meßpunkten, die unsicherer sind, im allgemeinen etwa $\pm 10\%$. Für jeden Meßpunkt der weiter unten mitgeteilten Mittelwertskurven sind etwa 20 bis 40 Messungen verwertet. Diese Kurven des spektralen Emissionsvermögens dürften daher auf etwa $\pm 5\%$ genau sein, was ihren relativen Verlauf anbetrifft. Sie sind stets auf den nach Ziffer 7 gemessenen und

als richtig angenommenen Mittelwert des Emissionsvermögens für $\lambda = 0{,}665\,\mu$ (Fig. 5) bezogen. Für die absolute Größe der spektralen Emissionsvermögen kommen also noch die früher erwähnten Fehler hinzu; sie treten hier als systematische Fehler auf.

Die spektrale Breite der Photometereinstellung für verschiedene Wellenlängen ist auf der Fig. 6 angedeutet. Sie betrug etwa 4 mμ im Blauen und stieg bis auf 10 mμ im Rot.

10. Die Messung der Winkelabhängigkeit der Emission. Um die Winkelabhängigkeit der Lichtemission in einigen Fällen messen zu können, wurden die Präparate auf dem in Ziffer 9 erwähnten Ring so gedreht, daß die anvisierte Mitte des Präparats über der Drehachse lag. Das Pyrometer, mit dem die Leuchtdichten gemessen wurden, blieb hierbei fest. Die Winkel wurden an einem kleinen Winkelmaß abgelesen, das unter dem Halter befestigt war. In einem Falle habe ich auch die Leuchtdichte quer über die Breite des feststehenden zylindrischen Präparates gemessen; aus den geometrischen Verhältnissen können die zugehörigen Emissionswinkel berechnet werden*. Beide Methoden lieferten dasselbe Resultat.

Um eine eventuell vorhandene Polarisation aufzufinden, wurde hinter das Okular des Pyrometers ein drehbares Nicolsches Prisma gesetzt und die maximalen bzw. minimalen Leuchtdichten gemessen. Die Polarisation des vom seine Stellung behaltenden Glühfaden des Pyrometers ausgesandten Lichtes ist so gering**, daß sie bei dieser Anordnung noch nicht störend wird. Außerdem hätte sich eine merkbare Polarisation der Strahlung des Glühfadens bei senkrechtem Anvisieren des Präparates und Drehen des Nicols zeigen müssen; das war jedoch nicht der Fall. Die weiter unten angegebenen Polarisationswerte sind allerdings von ziemlich geringer Genauigkeit, was in Anbetracht des geringen Polarisationsgrades erklärlich ist.

11. Die Bestimmung der Korngröße. Da es sich zeigte, daß das Emissionsvermögen stark von der Korngröße abhängt, mußte die Korngröße bestimmt werden. Das geschah so, daß die Teilchengröße in einem Mikroskop von 600facher Vergrößerung mit einem Okularmikrometer ausgemessen wurde. Die Zahl der Teilchen, die einem bestimmten Korngrößenbereich angehörten, wurde in einer Leucocytenzählkammer (nach Thoma) ausgezählt. Die Korngrößenbestimmung wurde stets am Ausgangspulver und am hochgesinterten, bereits durchgemessenen Präparat vorgenommen. Die letztere Messung geschah einmal auf dem Stift in auf-

* A. G. Worthing, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 635, 1926.
** A. G. Worthing, l. c.

fallendem Licht, wozu die Präparate mit Tusche eingefärbt waren, und zweitens in durchfallendem Licht nach leichtem Zerdrücken eines kleinen Stückes des gesinterten Oxydes.

Die angegebenen Korngrößen sollen nur ein ungefähres Bild geben von der Größe der in überwiegender Menge (der Zahl nach) vertretenen Teilchen. Es war stets auch eine gewisse Zahl größerer und feinerer Teilchen als angegeben vorhanden. In einigen Fällen ist die Korngröße „$^1/_2\,\mu$" angegeben. Das soll bedeuten, daß das Auflösungsvermögen des Mikroskops (num. Apertur 0,83) erreicht oder bereits überschritten war. Die Breite der auftretenden dunklen Beugungsringe war dann bereits größer als das helle Zentrum (der mittlere Durchmesser dieser Beugungsringe betrug etwa $^1/_2$ bis 1 μ).

12. Die verwandten Korngrößen. Über die Korngröße der gemessenen Präparate gibt die folgende Tabelle Auskunft:

Tabelle 1.

Substanz	Korngröße in μ	Substanz	Korngröße in μ
Al_2O_3 I	5—20	Mg O II	$^1/_2$—1
Al_2O_3 II	2—4	Be O	$^1/_2$
Al_2O_3 III	1—2	ThO_2	1—3
Al_2O_3 IV	$^1/_2$—$1^1/_2$	Cr_2O_3	3—6, mit einzelnen größeren Kristallen
Mg O I	2—5		

Die vier verschiedenen Korngrößen des Aluminiumoxyds wurden an demselben Ausgangsmaterial gewonnen: Die mit I bezeichnete Korngröße wurde durch gewöhnliches Pulvern des grobkristallinen Kristallpulvers in einer Porzellanreibschale erzielt, die Korngröße II durch sehr langes Pulvern in der Porzellanreibschale. Die Größe III wurde durch mehrstündiges Pulvern in der Achatreibschale hergestellt, während das Präparat IV durch Ausschlämmen aus dem Pulver III gewonnen wurde. Hierzu wurde das Pulver III mit destilliertem Wasser aufgeschwemmt. Diejenigen Teilchen, die nach dreistündigem ruhigen Stehen der Suspension noch nicht wieder ausgefallen waren, lieferten das Aluminiumoxyd IV. Es zeigte sich, daß die Teilchen, die auch nach 24stündigem Stehen noch in Suspension waren, trotzdem keine von IV merklich verschiedene Korngröße aufwiesen. Die von Hofmann* angegebene Methode, noch feinkörnigeres Aluminiumoxyd** durch Ausfällen aus einer Aluminiumchlorid-

* Lehrb. d. anorg. Experimentalchemie 1918, S. 493.

** Die Korngröße so hergestellten Aluminiumoxyds wird von Lax, Pirani und Schönborn (Licht und Lampe 1928, Heft 5/6) zu 0,4 μ angegeben.

lösung mit Ammoniak herzustellen, war mir bei der Ausführung dieser Versuche noch nicht bekannt.

Magnesiumoxyd I war die Korngröße, die bei der üblichen Präparation erzielt werden konnte (es bildete sich beim Anrühren mit Wasser stets eine Art Hydrogel, aus dem sich die Kristalle beim Glühen in der angegebenen Korngröße abschieden). Magnesiumoxyd II war (nach Henning und Heuse) durch Verbrennen von Magnesiumband hergestellt worden.

Berylliumoxyd lag in dieser extrem kleinen Korngröße bereits vor. Eine Kornvergröberung durch Erhitzen ließ sich bei den von mir erreichten Temperaturen nicht erzielen.

Bei Thoriumoxyd wurden zwei verschiedene Ausgangspulver benutzt, ein „normales" und ein besonders lange gemahlenes (sogenanntes Thoriumoxyd „levis"). Es stellte sich aber heraus, daß die Korngrößen in beiden Fällen nur wenig abwichen, ebenso die Strahlungseigenschaften.

II. Die Ergebnisse.

13. Das Emissionsvermögen im Rot in Abhängigkeit von Temperatur und Korngröße. In Fig. 5 sind die Emissionsvermögen für die in Ziffer 12 genannten Oxyde (außer Chromoxyd) in Abhängigkeit von der wahren Temperatur für rotes Licht ($\lambda = 0{,}665\,\mu$) aufgetragen. Man sieht zunächst, daß das Emissionsvermögen mit der Temperatur stark ansteigt, und zwar um so stärker, je größer die Korngröße ist. Es ist also dasselbe Verhalten, das Wiegand* bei der Nernstmasse festgestellt hat; allerdings ist bei der Nernstmasse der Anstieg noch rapider. Zugleich erkennt man, daß ungefärbte Oxyde verschiedener Art und verschiedenen Bindungscharakters bei gleicher Korngröße fast dasselbe Emissionsvermögen haben (die Streugrenzen der Kurven von MgO I, Al_2O_3 I und II, und ThO_2 überdecken sich gerade noch). Das deutet darauf hin, daß bei Körpern, die auf keramischem Wege aus Kristallen sehr geringen Emissionsvermögens** hergestellt wurden, die Korngröße einen sehr wesentlichen Faktor bildet. Die Kurven für dasselbe Oxyd, aber bei verschiedener Korngröße zeigen, daß mit abnehmender Korngröße das Emissionsvermögen stark abnimmt. Wie die übereinstimmenden Messungen an Al_2O_3 II und Al_2O_3 I ergeben und auch aus dem Verhalten

---

* E. Wiegand, l. c.

** Das Emissionsvermögen des Aluminiumoxyd-Einkristalls, des weißen Saphirs, wird von Henning und Heuse (l. c. S. 422, Anm. **) zu 0,001 angegeben; bei den anderen ungefärbten Oxyd-Einkristallen ist es zwar nicht genauer bekannt, aber sicher von ähnlicher Größe.

der anderen Oxyde hervorgeht, scheint hierbei das Emissionsvermögen innerhalb der Fehlergrenzen über einen ziemlich weiten Korngrößenbereich konstant zu bleiben, um dann bei weiterer Verringerung der Korngröße sehr plötzlich abzufallen. Dieser Abfall war ja aus den von F. Skaupy und Liebmann* entwickelten Anschauungen zu folgern; man kann also die dortigen Vermutungen als ziemlich erwiesen ansehen.

Der starke Abfall des Emissionsvermögens scheint bei den in der Kälte weißen Oxyden bei einer Korngröße von etwa 1 μ einzutreten. Diese Ab-

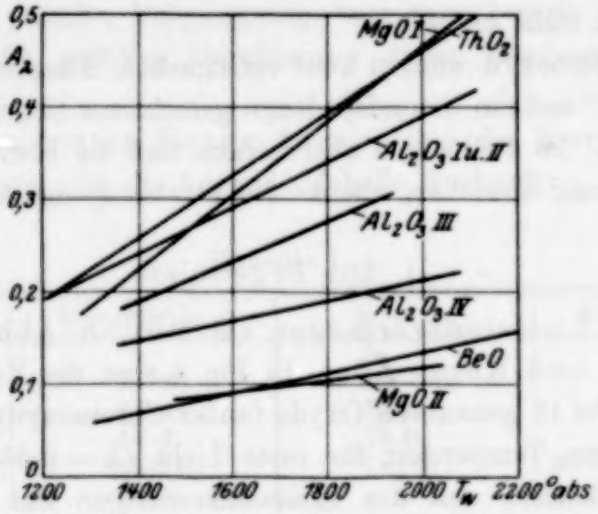


Fig. 5. Das Emissionsvermögen einiger Oxyde für $\lambda = 0{,}665\ \mu$ in Abhängigkeit von Temperatur und Korngröße.

hängigkeit von der Korngröße liegt jedenfalls weit außerhalb der Fehlergrenzen. Eine Andeutung dieser Tatsache findet sich bei Chromoxyd schon in der Arbeit von Pirani und Conrad**.

Die Streubreite der Kurven für das Emissionsvermögen ist an dem Beispiel des Aluminiumoxyds in Fig. 2 zu sehen, wo die Meßpunkte einzeln eingetragen sind. Daß die Messungen des Emissionsvermögens nach der Reflexionsmethode bei Aluminiumoxyd mit den hier angegebenen übereinstimmen, war schon früher gesagt worden. Dasselbe ist bei Magnesiumoxyd II der Fall.

Das Reflexionsvermögen des kalten Aluminiumoxyds II unter 45° ergab sich zu 0,83 $\pm$ 0,03 (für rotes Licht).

Das Emissionsvermögen des Chromoxyds ergab sich unabhängig von der Temperatur zwischen 1200 und 1600° abs. zu 0,79 $\pm$ 0,02 bei der Wellen-

* F. Skaupy und G. Liebmann, l. c.; vgl. auch S. 419, Anm. **
** M. Pirani und K. Conrad, l. c.

länge $\lambda = 0{,}665\,\mu$. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den von Wiegand* und Pirani und Conrad** gefundenen Zahlen.

Bei den anderen Oxyden ist die Übereinstimmung im allgemeinen recht schlecht. Nur Forsythe*** hat an Thoroxyd ebenso hohe Emissionswerte gefunden, wie sie sich bei der vorliegenden Untersuchung ergaben. Alle von den anderen Autoren (Pirani, Miething, Burgess und LeChatelier, Pirani und Conrad****) angegebenen Werte sind viel niedriger, sie schwanken meist zwischen 0,10 und 0,15. Wie weit sich diese Differenzen durch Korngrößenunterschiede erklären lassen, muß dahingestellt bleiben, da die anderen Beobachter niemals genaue Korngrößenbestimmungen ausgeführt haben (nur Miething gibt an, daß das von ihr gemessene Aluminiumoxyd „staubfein" gemahlen war). Die Kurven für die geringsten von mir erreichten Korngrößen liegen bis zu den mittleren Temperaturen jedenfalls innerhalb der von anderen Beobachtern angegebenen Werte†.

Ich möchte noch erwähnen, daß die Schmelzpunktbestimmungen an Berylliumoxyd††, wobei von einem Beobachter die schwarze Temperatur im Rot, von einem anderen die wahre Temperatur angegeben wird, ein Emissionsvermögen von 0,65 am Schmelzpunkt (etwa 2800° abs.) ergeben würden. Jedoch erscheint es fraglich, ob eine Kombination der beiden unabhängigen Temperaturwerte gestattet ist.

14. Das spektrale Emissionsvermögen. Den Verlauf des Emissionsvermögens in Abhängigkeit von der Wellenlänge (im sichtbaren Gebiet) zeigen bei einigen ausgewählten Temperaturen für verschiedene Oxyde die Fig. 6 bis 9 und die Tabelle 2.

In Fig. 6 ist das spektrale Emissionsvermögen des Aluminiumoxyds I und II für die wahren Temperaturen 1300, 1600 und 1900° abs. dargestellt, für das Aluminiumoxyd IV nur bei 1600° abs. Man erkennt, daß das

---

* E. Wiegand, l. c.

** M. Pirani und K. Conrad, l. c.

*** W. E. Forsythe, Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 307, 1928.

**** H. Miething, l. c., G. K. Burgess und H. Le Chatelier, The Measurement of high Temperatures. New York 1912; M. Pirani und K. Conrad, l. c.; M. Pirani, l. c.

† Wie mir Herr Prof. Pirani freundlicherweise nachträglich mitteilte, betrug die Korngröße der von ihm keramisch hergestellten Oxydstäbe vermutlich $^1/_2$ bis $1^1/_2\,\mu$; die Abweichungen der Messungen anderer Autoren von den meinen sind demnach wohl durch Korngrößenunterschiede hinreichend zu erklären.

†† O. Ruff, ZS. f. anorg. Chem. **82**, 373, 1913; E. Tiede und E. Birnbräuer, ebenda **87**, 129, 1914.

Tabelle 2. Emissionsvermögen (in Prozenten).

λ	Al_2O_3 I und II bei			Al_2O_3 IV bei	MgO I bei			MgO II bei	ThO_2 bei			BeO bei		Cr_2O_3 bei
mμ	1300° abs.	1600° abs.	1900° abs.	1600° abs.	1500° abs.	1700° abs.	1900° abs.	1500° abs.	1400° abs.	1700° abs.	2000° abs.	1400° abs.	1700° abs.	1500° abs.
750	—	(24,3)	30,5	—	—	(28)	(37)	—	—	(35)	—	—	(5,8)	—
725	—	23,5	32,2	—	(20,9)	31,1	39	—	—	(35,3)	46,9	—	6,5	78,5
700	(17)	24,9	33,2	(16,7)	23,3	33,3	41,3	(9,1)	(23)	35,5	46,5	(5,1)	7,5	78,2
675	—	26,9	34,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
665	22,0	29,0	36,0	17,0	26,5	35,0	43	9,0	26,0	36,0	46,0	6,8	10,0	78,5
650	23,4	31,0	37,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
625	25,3	35,1	42,2	17,5	30,6	40,0	48,7	9,7	27,9	37,1	—	8,0	14,2	76,5
600	28,7	39,5	49,9	18,6	34,9	44,0	53,4	10,6	30,2	38,6	47,5	10,5	19,0	73,2
575	36,3	44,8	(60)	22,1	39,8	49,3	57,0	12,8	33,9	39,6	48,0	13,6	24,1	69,3
550	40,9	53,1	65,3	25,6	45,2	55,9	60,8	14,5	37,0	41,8	48,8	17,5	29,5	64,4
525	47,8	62,0	(80)	29,3	56,5	62,0	65,3	16,8	40,7	43,7	49,0	24,8	36,7	52,0
500	(57,5)	80,5	89	34,5	65	67,4	69,5	19,7	(46)	45,6	49,3	(31,4)	45,4	43,2
475	—	85	(94)	(43)	—	74,5	75,3	—	—	47,5	49,5	—	(56)	—
450	—	(90)	99	—	—	(85)	83,4	—	—	(52)	50	—	—	—
425	—	—	(99)	—	—	—	(93)	—	—	—	(51)	—	—	—

Emissionsvermögen gegen das blaue Ende des sichtbaren Spektrums hin stark ansteigt, so daß Al_2O_3 I und II bei der höchsten gemessenen Temperatur im Violetten „schwarz" strahlen. Die Art des Anstiegs ist dieselbe wie bei den „selektiv" strahlenden Metallen Gold und Kupfer*.

Bei Al_2O_3 IV ist das Emissionsvermögen zwar bedeutend geringer, doch ist ein ähnlicher Anstieg zum Blauen zu bemerken. Eine Andeutung einer Sättigung war innerhalb des gemessenen Gebietes noch nicht zu finden.

Fig. 7 zeigt das spektrale Emissionsvermögen von Magnesiumoxyd I und II. MgO I wurde wieder bei drei Temperaturen, und zwar bei 1500, 1700 und 1900° abs. durchgemessen, MgO II nur bei 1500° abs. MgO I zeigt ebenfalls einen starken Anstieg von A_λ mit abnehmender Wellenlänge, jedoch wird auch im Blauen die Strahlung des schwarzen Körpers noch nicht erreicht. Die Wellenlänge, bei der dieser Sättigungswert erreicht würde, scheint sich nach Fig. 7 mit steigender Temperatur ins Kurzwelligere zu verschieben.

* Trägt man die Logarithmen der gefundenen Werte über der reziproken Wellenlänge auf, so erhält man innerhalb der Fehlergrenzen eine Kurve, die äußerlich der Charakteristik der Elektronenröhren ähnelt: zwischen dem Rot und dem Blaugrün steigt sie linear an, um im Blauen bzw. Roten umzuknicken und „Sättigungswerte" zu erreichen. Die drei geradlinigen Kurvenstücke für die drei Temperaturen laufen hierbei parallel.

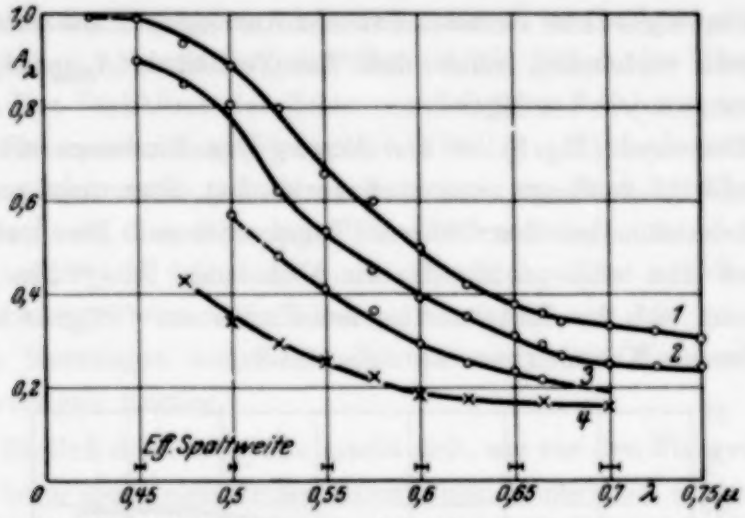


Fig. 6. Das spektrale Emissionsvermögen von Aluminiumoxyd [Kurve 1: Al_2O_3 I und II bei 1900° abs.; Kurve 2: Al_2O_3 I und II bei 1600° abs.; Kurve 3: Al_2O_3 I und II bei 1300° abs; Kurve 4: Al_2O_3 IV bei 1600° abs.].

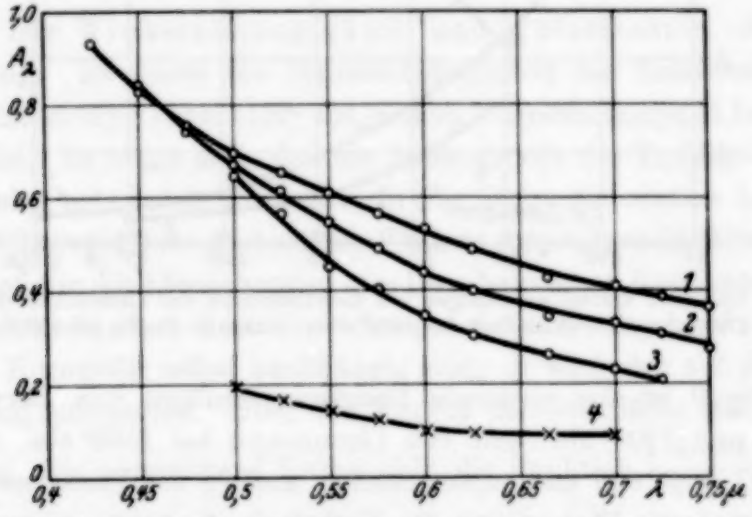


Fig. 7. Das spektrale Emissionsvermögen des Magnesiumoxydes [Kurve 1: MgO I bei 1900° abs.; Kurve 2: MgO I bei 1700° abs.; Kurve 3: MgO I bei 1500° abs.; Kurve 4: MgO II bei 1500° abs.].

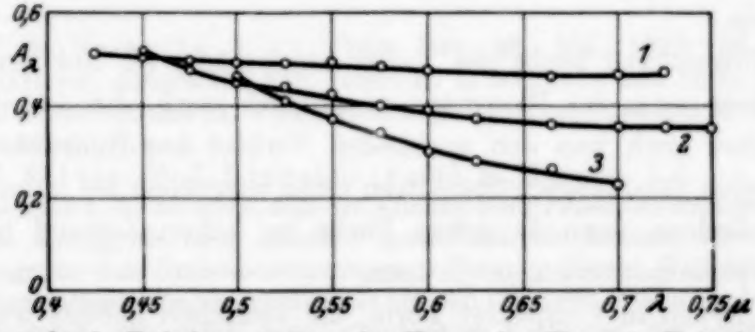


Fig. 8. Das spektrale Emissionsvermögen des Thoroxydes [Kurve 1: ThO_2 bei 2000° abs.: Kurve 2: ThO_2 bei 1700° abs.; Kurve 3: ThO_2 bei 1400° abs.].

Auch bei MgO II ist ein beträchtlicher Anstieg des Emissionsvermögens im Blaugrün vorhanden, ohne daß das Verhältnis $A_{blau} : A_{rot}$ so hohe Werte annimmt wie bei MgO I.

Bei Thoroxyd (Fig. 8) ist der Anstieg des Emissionsvermögens mit abnehmender Wellenlänge zwar auch vorhanden, aber nicht so stark ausgeprägt, besonders bei den höheren Temperaturen. Die Änderung von A_λ erinnert also eher an Metalle wie Nickel oder Molybdän. Auch bei ThO_2 scheint sich der Hauptanstieg des Emissionsvermögens mit höherer Temperatur ins Kurzwelligere zu verschieben.

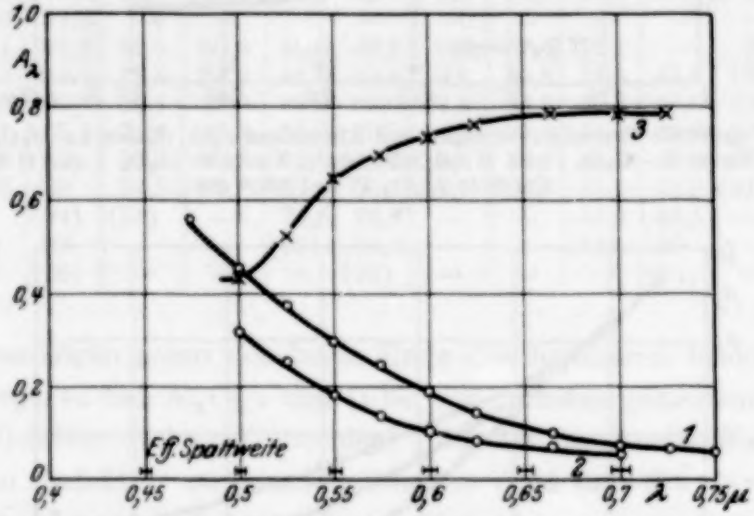


Fig. 9. Das spektrale Emissionsvermögen von Berylliumoxyd und Chromoxyd [Kurve 1: BeO bei 1700° abs.; Kurve 2: BeO bei 1400° abs.; Kurve 3: Cr_2O_3 bei 1500° abs.].

In Fig. 9 ist das spektrale Emissionsvermögen von Berylliumoxyd bei 1400 und 1700° abs. und von Chromoxyd bei 1500° abs. dargestellt. Auch BeO zeigt den fast exponentiellen Anstieg des Emissionsvermögens zum Blauen zu. Hier nimmt das Verhältnis $A_{blau} : A_{rot}$ sogar besonders hohe Werte an. Von einem Erreichen der Schwarzenkörperstrahlung im sichtbaren Gebiet ist bei den Messungstemperaturen allerdings noch keine Rede.

Bei Chromoxyd bleibt das Emissionsvermögen im Rot konstant, um vom Gelben gegen das Blaugrüne zu ziemlich stark abzunehmen. Cr_2O_3 scheint also, auch was den spektralen Verlauf des Emissionsvermögens betrifft, seine Strahlungseigenschaften nicht wesentlich bei höherer Temperatur zu ändern, denn die grüne Farbe im kalten Zustand bedeutet ja ein Absorptionsminimum im Grünen.

An Oxyden in kompakter Form, die elektrisch geheizt wurden, sind spektral-photometrische Messungen noch nicht gemacht worden, so daß

die vorstehenden Ergebnisse nicht mit anderen Beobachtungen verglichen werden können. Nur in einigen Fällen ist mit Filtern das Blau-Rot- bzw. das Grün-Rot-Verhältnis des Emissionsvermögens bestimmt worden, noch dazu bei Flammenheizung (Forsythe, Phillips, Nichols und Howes*). Im allgemeinen wurde jedoch auch hierbei ein Blau-Rot-Verhältnis gefunden, das weit über Eins lag. Die Untersuchungen von Schaum und Wüstenfeld** sind leider nur qualitativ durchgeführt und die Messungen von Miething*** an Aluminiumoxyd reichen nur bis ins Gelb-Grün. Auch die Messungen von Ives, Kingsburry und Karrer**** zeigen einen derartigen Anstieg.

Ein Einfluß der Korngröße macht sich, wie aus den Figuren zu ersehen ist, auch beim spektralen Emissionsvermögen bemerkbar, weniger scheinbar in der Art des Anstiegs, als in der absoluten Höhe der Werte, wie auch zu erwarten ist. Die Verhältnisse scheinen hier jedoch komplizierter zu sein†.

15. Die Winkelabhängigkeit und Polarisation der Oxydstrahlung. Es wurde die Winkelabhängigkeit des Emissionsvermögens an Aluminiumoxyd II bei 1550° abs. und an Magnesiumoxyd II bei 1600° abs. untersucht. Es zeigte sich, daß die Abhängigkeit des Emissionsvermögens vom Winkel sehr beträchtlich ist. In Fig. 10 ist die relative Leuchtdichte ($A_\perp = 1{,}00$ gesetzt) bei verschiedenen Winkeln aufgetragen (Maßstab links); die Figur zeigt also die Abweichungen vom Lambertschen Kosinusgesetz an. Es scheint hiernach, als ob diese Abweichungen ziemlich weitgehend vom Material und der Korngröße selbst unabhängig sind; es wird eher auf die Teilchenanordnung ankommen. Über den Einfluß der Oberfläche läßt sich nichts aussagen. Die ausgezogene Kurve stellt die Funktion $\frac{1+\cos\vartheta}{2} = \cos^2\frac{\vartheta}{2}$ dar; man sieht, daß sie angenähert den Verlauf der Winkelabhängigkeit wiedergibt. Diese Funktion wurde daher der Integration über alle Winkel zugrunde gelegt, um den Zusammenhang zwischen dem gesamten Emissions-

* W. E. Forsythe, l. c.; Phys. Rev. **20**, 101, 1922; **25**, 252, 1925; M. L. Phillips, ebenda **32**, 832, 1928; E. L. Nichols und H. L. Howes, l. c.

** K. Schaum und H. Wüstenfeld, ZS. f. wiss. Photogr. **10**, 212, 1911/12.

*** H. Miething, l. c.

**** H. E. Ives, E. J. Kingsburry und K. Karrer, l. c.

† Es wäre z. B. denkbar, daß der Anstieg des Emissionsvermögens im Blauen durch die Korngröße noch insofern beeinflußt sein könnte, als die Abnahme der Korngröße das Emissionsvermögen bei den größeren Wellenlängen bereits stärker herabgesetzt haben könnte als bei den kürzeren Wellenlängen. Vielleicht wäre hierdurch das nicht ganz gleichartige Verhalten der einzelnen Oxyde teilweise erklärbar.

vermögen (A_g) und dem Emissionsvermögen senkrecht zur emittierenden Fläche ($A_\perp$) zu bestimmen. Es ergab sich

$$\frac{A_g}{A_\perp} = \frac{\int_0^{\pi/2} A_\vartheta \sin\vartheta\cos\vartheta\, d\vartheta}{\int_0^{\pi/2} \sin\vartheta\cos\vartheta\, d\vartheta} = 0{,}84.$$

An nichtmetallischen Körpern lagen bisher noch keine Untersuchungen über die Winkelabhängigkeit der Emission vor; interessant ist jedoch in

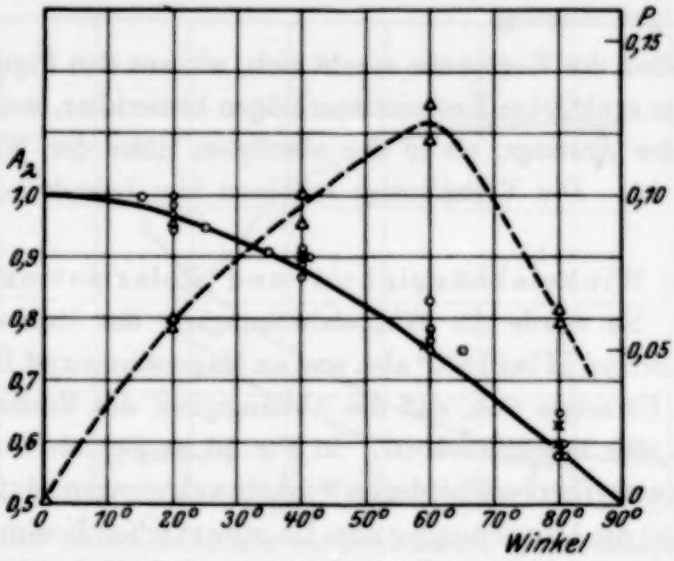


Fig. 10. Die Winkelabhängigkeit und Polarisation der Lichtemission von Oxydkörpern [× A_ϑ von Al_2O_3 II bei 1550° abs.; ○ A_ϑ von MgO II bei 1600° abs.; Δ P von MgO II bei 1600° abs.; $\lambda = 0{,}665\ \mu$].

diesem Zusammenhang eine Beobachtung von Zwikker* an glühendem Wolframblech. Während das Emissionsvermögen unter verschiedenen Winkeln bei einem rekristallisierten Wolframblech bzw. bei einem Einkristall die Abweichungen vom Lambertschen Gesetz zeigte, die die Fresnelschen Formeln fordern, waren bei noch nicht rekristallisierten, deutliche Walzstruktur zeigenden Wolframblechen Abweichungen vom Lambertschen Gesetz derselben Art vorhanden, wie sie Fig. 10 zeigt, wenn die Abweichungen auch nur etwa halb so groß waren.

Da die Abweichungen des diffusen Reflexionsvermögens** vom Lambertschen Gesetz im allgemeinen die gleiche Richtung haben wie

* C. Zwikker, Proc. Amsterdam **30**, 853, 1927; vgl. Handb. d. Phys. XXI, S. 194, Fig. 6.

** F. Henning und W. Heuse, l. c.; G. I. Pokrowski, l. c., vgl. Handb. d. Phys. XXI, S. 207, Fig. 14.

die Abweichungen des Absorptionsvermögens, scheint hierdurch die obige Behauptung*, daß das Bestehen der Gleichung $R_\vartheta + A_\vartheta = 1$ (für undurchsichtige Körper) bei diffus reflektierenden Körpern nicht selbstverständlich sei, experimentell gestützt zu werden.

Der Polarisationsgrad, der in üblicher Weise durch den Ausdruck $P = \frac{J_{max} - J_{min}}{J_{max} + J_{min}}$ dargestellt ist, wurde nur an Magnesiumoxyd II bei 1600° abs. gemessen (Fig. 10, gestrichelte Kurve, Maßstab rechts). Es zeigte sich, daß eine zwar geringe aber noch deutlich meßbare Polarisation vorhanden ist. Das erscheint auf den ersten Blick merkwürdig, denn wenn auch die Abweichungen vom Lambertschen Gesetz auf die Möglichkeit einer gewissen Polarisation hindeuten, so sollte man doch bei einem Körper, der aus einer großen Zahl sehr kleiner Kristalle aufgebaut ist, zunächst keine Vorzugsrichtung der Kristallanordnung annehmen**. Der gefundene Polarisationsgrad zeigt übrigens ein deutliches Maximum, wenn auch weder die absolute Höhe dieses Maximums, noch der zugehörige Winkel genauer angegeben werden kann. Der Verlauf der Polarisationskurve deutet also auch auf das Vorhandensein regulärer Reflexion hin.

16. Zusammenfassung der Ergebnisse. 1. Es wird eine Methode angegeben, die es gestattet, bei einem Körper unbekannter Strahlungseigenschaften mit Hilfe einer einzigen pyrometrischen Messung die wahre Temperatur auf $\pm 10°$ zu bestimmen.

2. Das Emissionsvermögen hat für keramisch aus durchsichtigen, ungefärbten Kristallen hergestellte Oxydkörper bei derselben Korngröße im Sichtbaren sehr ähnliche Werte. Es hängt von der Korngröße stark ab, derart, daß es mit abnehmender Teilchengröße ebenfalls abnimmt. Bei den „weißen Oxydkörpern" tritt eine merkliche Abnahme des Emissionsvermögens für rotes Licht bei einer Kristallgröße von etwa $1\,\mu$ ein.

3. Das Emissionsvermögen steigt bei den hier untersuchten, in der Kälte weißen Oxyden bei fast allen Wellenlängen des sichtbaren Gebietes bei Temperaturerhöhungen stark an. In einigen Fällen nimmt das Emissionsvermögen mit steigender Temperatur im Blauen etwas ab, scheinbar infolge

* Vgl. S. 409.

** Eine Debye-Scherrer-Aufnahme, allerdings eines kalten, nicht gesinterten Präparates von MgO II wies jedoch gleichmäßig geschwärzte Ringe auf, also keine kristallographische Vorzugsrichtung. Trotzdem zeigen MgO II-Präparate unter großen Winkeln eine beträchtliche reguläre Reflexion (G. I. Pokrowski und H. Schulz, l. c.). Herrn Dr. H. Seemann, Freiburg, möchte ich auch an dieser Stelle dafür danken, daß ich die Debye-Scherrer-Aufnahmen in seinem Röntgenlaboratorium machen konnte.

einer Verschiebung des Emissionsmaximums ins Kurzwelligere bei höherer Temperatur. Bei Chromoxyd bleibt das Emissionsvermögen bei Temperaturänderungen konstant.

4. Das Emissionsvermögen nimmt bei den weißen Oxyden mit abnehmender Wellenlänge stark zu, so daß sie zum Teil im Blauen nahezu „schwarz" strahlen. Die Art des Anstiegs ist der von Metallen analog. Bei Chromoxyd nimmt das Emissionsvermögen im Grün ab.

5. Die Emission der Oxydkörper zeigt starke Abweichungen vom Lambertschen Gesetz. Das mittlere Emissionsvermögen in den Halbraum ist nur 84% desjenigen senkrecht zur emittierenden Fläche. Das emittierte Licht ist in geringem Maße polarisiert.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Herrn Dr. F. Skaupy möchte ich für die Anregung und die dauernde Förderung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die die Mittel für diese Untersuchung zur Verfügung stellte, und der Firma Osram, Berlin, bin ich für ihre weitgehende Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Berlin, im März 1930.

Das Bogenspektrum von Stickstoff.

Von **Erik Ekefors** in Upsala.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1930.)

Mit einem Stickstoff und Helium enthaltenden Gasentladungsrohr als Lichtquelle ist das Bogenspektrum von Stickstoff aufgenommen. Die Messungen wurden mittels eines 1 m-Vakuumgitterspektrographen ausgeführt. Einige neue Terme und eine Verschiebung des ganzen Dublettsystems von 32 Frequenzeinheiten wurden festgestellt.

Historisches. Dies Spektrum ist schon mehrmals von verschiedenen Forschern behandelt worden. Die letzten Arbeiten sind von Compton und Boyce*, Duffendack und Wolfe** und Ingram*** ausgeführt. Betreffs der früheren Forschung über dies Spektrum wird auf die genannten Arbeiten hingewiesen.

Compton und Boyce haben eigene Messungen im Gebiet 500 bis 1200 Å ausgeführt. Mit Hilfe dieses Materials und Wellenlängen von Hopfield, Bowen, Fowler u. a. ist es ihnen gelungen, ein ziemlich vollständiges Termschema aufzustellen. Der Grund war ja schon früher von Kiess**** gegeben, der einige Terme der Quartett- und Dublettsysteme berechnet hatte, doch war es ihm nicht möglich, die absoluten Werte der Dubletterme festzulegen, weil hier keine Termfolgen für Grenzberechnung vorlagen. Compton und Boyce erhielten so viele Terme, daß sie eine solche Grenzberechnung im Dublettsystem durchführen konnten. Die Genauigkeit war jedoch nicht sehr groß; Interkombinationen zwischen den Dublett- und Quartettsystemen wurden nicht erkannt.

Duffendack und Wolfe haben sehr ausgedehnte Messungen zwischen 3400 und 8800 Å ausgeführt. Viele Linien sind klassifiziert worden.

Ingram maß das Spektrum zwischen 9000 und 20000 Å und stellte ein ergänztes und etwas modifiziertes Termschema auf.

Anfänglich wurde bei diesbezüglichen Arbeiten als Lichtquelle ein einfaches Entladungsrohr mit Stickstoff gebraucht. Erst Merton und Pilley† benutzten ein Entladungsrohr mit einer Mischung von Helium und sehr wenig Stickstoff. Diese Anordnung gab ein außerordentlich

---

* K. T. Compton und J. C. Boyce, Phys. Rev. **33**, 145, 1929.
** O. S. Duffendack und R. A. Wolfe, ebenda **34**, 409, 1929.
*** S. B. Ingram, ebenda **34**, 421, 1929.
**** C. C. Kiess, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 1, 1925.
† T. R. Merton und J. G. Pilley, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 411, 1925.

reines Bogenspektrum von Stickstoff. Compton und Boyce hatten einen Niederspannungsbogen mit Stickstoff, Duffendack und Wolfe auch einen solchen, aber mit Helium und Stickstoff. Ingram arbeitete mit einer einfacheren Lichtquelle, und zwar mit einem Kohlebogen in Luft.

Experimentelles. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde ein von Sawyer* konstruierter 1-m-Vakuumspektrograph benutzt. An den Spaltkonus war ein Entladungsrohr aus Quarz montiert, so, daß das Licht kein anderes absorbierendes Medium zu durchdringen hatte als das Gas selbst. Während der Aufnahmen zirkulierte im Apparat eine Mischung von Stickstoff und Helium. Um das Bogenspektrum möglichst vollständig zu erhalten, ist es notwendig, den Druck und die sonstigen äußeren Umstände dem Zweck der Messung genau anzupassen. Deshalb wurde der sichtbare Teil des Spektrums mit einem Quarzspektrometer beobachtet und die Verhältnisse reguliert, bis eine bekannte rote N I-Linie möglichst stark war und das Bandenspektrum nicht oder nur schwach hervortrat. Eine Gleichspannungsmaschine mit 10000 Volt gab die erforderliche Spannung (siehe Fig. 1). Parallel mit dem Entladungsrohr R lag eine Kapazität K von 0,07 μF und in Reihe damit eine kürzere Funkenstrecke F. Die beiden W sind Wasserwiderstände. Die Funkenstrecke wird so lange variiert, bis die Banden nahezu verschwinden. Dann ist nämlich das N I-Spektrum am stärksten. Eine besondere Quecksilberpumpe besorgte die Zirkulation. Bei den letzten Aufnahmen hatte also das Gas folgenden Kreislauf durchzumachen: Entladungsrohr, Spalt, Spektrograph, Hg-Pumpe, Vorratsgefäß aus Glas (10 Liter), flüssige Luftfalle mit Kohle, zurück durch das Entladungsrohr usw. Hierdurch wurden die Leuchtverhältnisse ruhig und Verunreinigungen herabgedrückt. Vor einer Aufnahme wurde der ganze Apparat mittels einer Ölpumpe und einer Quecksilberpumpe ausgepumpt und dann diese Pumpen abgeschaltet. Danach wurde eine geeignete Menge von Helium und Stickstoff eingelassen. Das reine Helium lieferte das Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Der Stickstoff wurde durch Erhitzen von stickstoff-wasserstoffsaurem Natrium gewonnen. Es war nur eine äußerst geringe Menge von Stickstoff erforderlich. Im Entladungsrohr herrschte ein Druck von etwa 5 mm Hg. Die Kleinheit

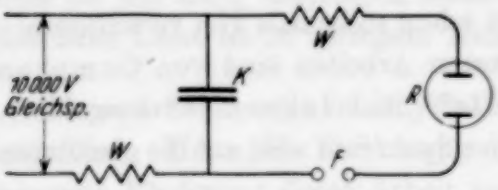


Fig. 1.

* R. A. Sawyer, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 305, 1927.

des Spaltes und die Gasströmung bewirkten einen großen Druckunterschied zwischen Entladungsrohr und Spektrograph; im letzteren war der Druck klein genug, daß die kürzeren Wellen nicht absorbiert wurden. Es war notwendig, während des Exponierens die Entladung zu beobachten, um günstige Leuchtbedingungen zu erhalten. Der Stickstoff wurde nämlich während der Entladung abgeschieden. Den Ersatz hierfür gewann man durch gelindes Erwärmen der vorher genannten Falle, wobei etwas von dem in der Kohle absorbierten Stickstoff frei wurde. Es wurde durchschnittlich 30 Minuten exponiert. Bei den Aufnahmen kamen Schumannplatten von Hilger, London, zur Verwendung.

Resultate. In der folgenden Tabelle sind hauptsächlich nur die Linien des Dublettsystems und Interkombinationslinien berücksichtigt. Viele sind in den beiden ersten Ordnungen gemessen. Als Standardlinien kamen Linien von Bowen*, Fowler und Freeman** sowie Heliumlinien und Quecksilberlinien von Paschen*** in Betracht. Fig. 2 zeigt in fünffacher Vergrößerung einen wesentlichen Teil des N I-Spektrums, wo die wichtigsten Linien liegen.

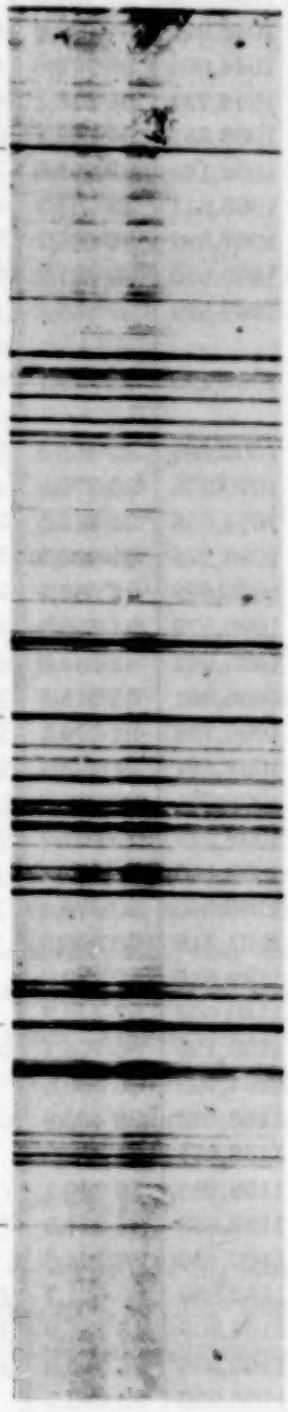


Fig. 2. Teil des N I-Spektrums (5 mal vergrößert).

Die $2\,p^2 \cdot n\,d\,{}^2D_{2^1/_2,1^1/_2}$-Termserie kann von $n = 3$ bis $n = 7$ bestimmt werden und ermöglicht eine ziemlich genaue Grenzberechnung. Man berechnet so aus den Linien $C - 2\,p^2 \cdot n\,d\,{}^2D_{2^1/_2}$ für C den Wert 88500 anstatt 88537****. Dies entspricht einer Verschiebung des ganzen Dublettsystems um — 37 Frequenzeinheiten. Wird diese Verschiebung angenommen, so

* I. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 231, 1927.
** A. Fowler und L. J. Freeman, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 662, 1927.
*** F. Paschen, Berl. Ber. 1928, S. 536, Nr. 32.
**** K. T. Compton und J. C. Boyce, l. c.

Tabelle 1.

I	λ	ν	Kombination	I	λ	ν	Kombination
1 *u*	1008,875	99 120,4		6	1167,424	85 658,7	$B-3d\,^2F_{3^1/_2}$
2 *u*	1032,958	96 809,4		6 *u*	1168,475	85 581,6	$B-3d\,^2F_{2^1/_2}$
2 *u*	1033,453	96 763,0		1	1169,679	85 493,6	$B-3d\,^4F_{3^1/_2}$
0	1043,092	95 868,8		1	1170,268	85 450,5	$C-6d\,^2D_{2^1/_2}$;
1 *u*	1044,094	95 776,8					$B-3d\,^4F_{2^1/_2}$
1 *u*	1044,724	95 719,1		0	1171,067	85 392,2	$C-6d\,^2D_{1^1/_2}$;
1	1063,351	94 042,3					$B-3d\,^2P_{1^1/_2}$
1	1066,126	93 797,6		6 *b*	1176,504	84 997,6	$B-4s\,^2P_{1^1/_2}$
1	1066,641	93 752,3		0 *u*	1177,179	84 948,9	
0	1067,399	93 685,7		5	1177,673	84 913,2	$B-4s\,^2P_{1/_2}$
1	1067,610	93 667,2	$B-5d\,^2F_{3^1/_2}$	0 *u*	1180,428	84 715,1	
3	1068,539	93 585,8	$B-5d\,^4F_{3^1/_2}$;	3 *u*	1183,998	84 459,6	
			$B-5d\,^2F_{2^1/_2}$	4	1188,955	84 107,5	$C-5d\,^2D_{2^1/_2}$
2	1069,198	93 528,1	$B-6s\,^2P_{1/_2}$;	3	1189,213	84 089,2	$C-5d\,^2D_{1^1/_2}$
			$B-5d\,^4D_{2^1/_2}$	4	1255,033	81 630,5	$C-4d\,^2D_{2^1/_2}$
2,5	1069,986	93 459,2	$B-6s\,^4P_{2^1/_2}$	4	1225,366	81 608,3	$C-4d\,^2D_{1^1/_2}$
0 *u*	1070,935	93 376,4	$B-6s\,^4P_{1^1/_2}$	1	1226,831	81 510,8	$C-4d\,^4P_{1^1/_2}$
1 *u*	1071,656	93 313,5		1	1227,226	81 484,6	$C-4d\,^4P_{1/_2}$
0 *u*	1093,275	91 468,3		2	1227,788	81 447,3	$C-4d\,^4D_{2^1/_2}$
0,0	1094,688	91 350,3		4	1228,422	81 405,3	$C-4d\,^2P_{1/_2}$
4	1095,279	91 300,9		6	1228,767	81 382,4	$C-4d\,^2P_{1^1/_2}$;
4	1095,962	91 244,0	$B-4d\,^2D_{2^1/_2}$				$C-4d\,^4D_{1/_2}$
2	1096,301	91 215,8	$B-4d\,^2D_{1^1/_2}$	3	1229,154	81 356,8	
2	1096,738	91 179,5	$B-4d\,^4P_{2^1/_2}$	0 *b*	1230,288	81 281,8	$C-5s\,^2P_{1^1/_2}$
4	1097,221	91 139,4	$B-4d\,^2F_{3^1/2}$	1	1231,588	81 196,0	$C-5s\,P_{1/_2}$
3	1098,071	91 068,7	$B-4d\,^2F_{2^1/_2}$	0	1243,196	80 437,9	$B-3s\,^4D$
3	1098,277	91 051,7	$B-4d\,^4D_{1^1/_2}$	0	1269,761	78 755,0	
2 *u*	1099,166	90 978,1	$B-4d\,^4F_{2^1/_2}$	0	1279,223	78 172,5	
4	1100,360	90 879,4	$B-5s\,^2P_{1^1/_2}$	1 *u*	1279,995	78 125,3	
3	1101,318	90 800,3	$B-5s\,^2P_{1/_2}$	1 *u*	1280,362	78 102,9	
1	1139,818	87 733,3		0	1301,681	76 823,7	
5	1143,606	87 442,7		1	1310,057	76 332,6	
3	1152,139	86 795,1	0 I	8	1310,566	76 302,9	$C-3d\,^2D_{2^1/_2}$
0 *u*	1154,993	86 580,6		8	1310,973	76 279,2	$C-3d\,^2D_{1^1/_2}$
0 *u*	1156,593	86 460,8		1	1313,129	76 154,0	
2	1158,051	86 352,0		1	1315,484	76 017,7	$C-3d\,^4P_{1/_2}$
1,5	1159,285	86 260,1	$C-7d\,^2D_{2^1/_2}$	2	1316,318	75 969,5	$C-3d\,^4D$?
1	1159,858	86 217,5	$C-7d\,^2D_{1^1/_2}$	8	1319,039	75 812,8	$C-3d\,^2P_{1/_2}$
0 *u*	1160,480	86 176,6		8	1319,717	75 773,8	$C-3d\,^2P_{1^1/_2}$
6	1163,850	85 921,7	$B-3d\,^2D_{2^1/_2}$	1	1323,365	75 565,0	
5	1164,309	85 887,9	$B-3d\,^2D_{1^1/_2}$	7	1326,610	75 380,1	$C-4s\,^2P_{1^1/_2}$
2	1165,566	85 795,2	$B-3d\,^4D_{3^1/_2}$	6	1327,956	75 303,7	$C-4s\,^2P_{1/_2}$
0	1166,950	85 693,5		3	1330,816	75 141,9	N II?

I	λ	ν	Kombination	I	λ	ν	Kombination
0	1354,286	73 839,7	C I	3	1647,493	60 698,3	
6	1355,887	73 752,5		0	1653,148	60 490,7	
0	1357,359	73 672,5		0	1669,598	59 894,7	
1	1360,566	73 499,4		1 d	1671,020	59 843,7	
0	1377,787	72 580,2		4	1677,906	59 598,1	
0	1379,003	72 516,2		0	1721,014	58 105,3	
1	1411,510	70 846,1		3	1721,746	58 080,6	
6	1411,937	70 824,7	C-$3s\,^2D_{2^1/_2,1^1/_2}$	3	1728,170	57 864,7	
2	1462,822	68 361,0		1 u	1729,481	57 820,8	
0	1466,846	68 173,5		1 u	1730,734	57 779,0	
3	1467,384	68 148,4		0	1738,502	57 520,8	
4	1481,750	67 487,8		12	1742,759	57 380,3	$B-3s\,^2P_{1^1/_2}$
12	1492,665	66 994,3	$B-3s\,^2P_{1^1/_2}$	10	1745,271	57 297,7	$B-3s\,^2P_{1/_2}$
10	1494,675	66 904,2	$B-3s\,^2P_{1/_2}$	2	1750,079	57 140,3	
0	1496,707	66 813,4		1	1757,223	56 908,0	
0 u	1527,495	65 466,7		0	1759,789	56 825,0	
1 u	1542,499	64 829,9		2 b	1763,820	56 695,1	N II
0 u	1552,995	64 391,7		1	1765,216	56 650,3	N II
0	1558,834	64 150,5		0	1805,006	55 401,5	?
0	1559,751	64 112,8		0	1807,328	55 330,3	
0	1572,976	63 573,8		6	1835,587	54 478,5	N III
1 u	1577,131	63 406,3		1	1836,098	54 463,3	?
3	1592,867	62 779,9		2	1836,739	54 444,3	$C-3s\,^4P_{1/_2}$
2	1597,181	62 610,3		5	1844,042	54 228,7	Bandenkante ?
0	1599,202	62 531,2		6	1846,399	54 159,5	?
1	1602,973	62 384,1		1 u	1873,217	53 384,1	
1	1627,366	61 499,0		5	1887,434	52 982,0	N II
2	1640,437	60 959,4		2	1889,056	52 936,5	

findet man recht viele Interkombinationen, und zwar mit annehmbaren Intensitäten. Zwecks genauerer Berechnung wählen wir die Linien $C-2p^2\cdot 4d\,^4P_{1^1/_2,\,1/_2}$ aus; diese sind nämlich scharf und ungestört. Hieraus folgt $C = 88505$, was angenommen wird und einer Verschiebung von -32 Einheiten entspricht. Die Messungen deuten eine Aufspaltung des B-Terms von etwa 7 Einheiten an und man findet als wahrscheinlichste Werte

$$2p^3\,^2D^0_{2^1/_2} = 98121; \quad 2p^3\,^2D^0_{1^1/_2} = 98114.$$

Die Terme $2p^2\cdot ns\,^2P_{1^1/_2}$ für $n = 6$ und 7 und $2p^2\,6d\,^2F_{3^1/_2}$ konnten nicht geprüft werden, werden aber mit Verschiebung in das folgende Schema, das im großen demjenigen von Ingram* entspricht, mitgenommen.

* S. B. Ingram, l. c.

Tabelle 2. Termschema von N I.

Konf.		$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	N II $^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	^1D
$2p^2 \cdot ns$	$^4P_{2^1/_2}$		33 979,0	13 608,2	7417,1	4662,4	3198,5				
	$^4P_{1^1/_2}$		34 025,7	13 676,9	7487,2	4734,4					
	$^4P_{1/_2}$		34 059,5	13 726,9	7531,5	4779,1					
	$^2P_{1^1/_2}$		31 121,8	13 117,6	7236,5	4522					
	$^2P_{1/_2}$		31 213,6	13 202,8	7315,8						
	$^2D_{2^1/_2}$										
	$^2D_{1^1/_2}$		17 681,0								
$2p^2 \cdot np$	$^4S^0_{1^1/_2}$	117 345	20 593,3	9 897,8							
	$^4P^0_{2^1/_2}$		21 811,8	10 306,0							
	$^4P^0_{1^1/_2}$		21 850,1	10 346,7							
	$^4P^0_{1/_2}$		21 868,5	10 362,3							
	$^4D^0_{3^1/_2}$		22 461,9	10 474,3							
	$^4D^0_{2^1/_2}$		22 512,9	10 528,9							
	$^4D^0_{1^1/_2}$		22 550,2	10 564,9							
	$^4D^0_{1/_2}$		22 572,8	10 584,5							
	$^2S^0_{1/_2}$		23 762,7	10 866,4							
	$^2P^0_{1^1/_2}$		19 539,2								
	$^2P^0_{1/_2}$	88 505	19 574,9								
	$^2D^0_{2^1/_2}$	98 122	20 480,8								
	$^2D^0_{1^1/_2}$	98 114	20 556,8								
	$^2P^0_{1^1/_2}$		5 024,2								
	$^2P^0_{1/_2}$		5 050,2								
	$^2D^0_{2^1/_2}$		6 799,2								
	$^2D^0_{1^1/_2}$		6 823,1								
$2p^2 \cdot nd$	$^4P_{2^1/_2}$		12 388	6 942,2	4433,1	3070,8	2242				
	$^4P_{1^1/_2}$		12 455	6 994?	4471						
	$^4P_{1/_2}$		12 481	7 020,3							
	$^4D_{3^1/_2}$		12 325,5	7 006,3?							
	$^4D_{2^1/_2}$		12 334,3	7 057,2	4520	3157					
	$^4D_{1^1/_2}$			7 069,5							
	$^4D_{1/_2}$			7 123,6							
	$^4F_{4^1/_2}$		12 577?	7 040,6	4482,5						
	$^4F_{3^1/_2}$		12 626,5?	7 096,6	4546,4						
	$^4F_{2^1/_2}$		12 660,8?	7 131,3							
	$^4F_{1^1/_2}$		12 688?	7 149,1							
	$^2P_{1^1/_2}$		12 729,6	7 123,3							
	$^2P_{1/_2}$		12 690,1	7 100,4							
	$^2D_{2^1/_2}$		12 200,7	6 874,5	4397,5	3054,5	2244,9				
	$^2D_{1^1/_2}$		12 224,2	6 896,7	4415,8	3112,8	2287,5				
	$^2F_{3^1/_2}$		12 462,3	6 972	4454,8	3064					
	$^2F_{2^1/_2}$		12 534,1	7 034	4525						
$2s\,2p^4$	$^4P_{2^1/_2}$	29 235,5									
	$^4P_{1^1/_2}$	29 191,6									
	$^4P_{1/_2}$	29 172,0									

Die Serien konvergieren gegen verschiedene Terme des *N* II-Spektrums, welche rechts angedeutet sind.

Aus Tabelle 1 lassen sich folgende Übergänge zwischen den tiefliegenden Termen berechnen:

$$2p^3\ {}^4S^0_{1^1/_2} - 2p^3\ {}^2P^0_{1^1/_2,\,1/_2} = \nu\ 28\,840 = \lambda\ 3\,467{,}4$$
$$2p^3\ {}^4S^0_{1^1/_2} - 2p^3\ {}^2D^0_{2^1/_2} = \nu\ 19\,223 = \lambda\ 5\,202{,}1$$
$$2p^3\ {}^4S^0_{1^1/_2} - 2p^3\ {}^2D^0_{1^1/_2} = \nu\ 19\,231 = \lambda\ 5\,199{,}9$$
$$2p^3\ {}^2D^0_{2^1/_2} - 2p^3\ {}^2P^0_{1^1/_2,\,1/_2} = \nu\ 9\,617 = \lambda\ 10\,398{,}3$$
$$2p^3\ {}^2D^0_{1^1/_2} - 2p^3\ {}^2P^0_{1^1/_2,\,1/_2} = \nu\ 9\,606 = \lambda\ 10\,410{,}2$$

Dies stimmt freilich, was die drei ersten Kombinationen betrifft, nicht mit den Beobachtungen von Sommer*.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Sommer und Herbst 1929 im Präsidentenlaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Charlottenburg, ausgeführt. Ich hatte zuerst Gelegenheit, die Arbeiten von Prof. Hopfield auf demselben Gebiete zu verfolgen, was mir sehr wertvolle Erfahrungen gab. Ich möchte hier meinen herzlichsten Dank an Herrn Prof. Dr. F. Paschen richten für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein hilfreiches Interesse während meines Aufenthaltes in seinem Laboratorium.

Upsala, Physikalisches Institut, Mai 1930.

* L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **58**, 573, 1929.

Messungen von Kontaktpotentialen einiger Metalle*.

Von **Magdalene Forró** und **Emerich Patai** in Budapest.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1930.)

Die Arbeit befaßt sich mit Untersuchungen zur Bestimmung von Kontaktpotentialdifferenzen verschiedener Reinmetalle mittels einer Dreielektrodenröhrenmethode, welche durch ihre Reproduzierbarkeit und große Meßgenauigkeit zur Prüfung der Einsteinschen Gleichung geeignet ist.

1. Die neueren Untersuchungen zur Messung von Kontaktpotentialdifferenzen zwischen verschiedenen Metallen beruhen fast ausnahmslos auf der Lenard-schen Methode**, nach welcher der Integralwert des elektrischen Feldes, welcher zwischen den aus verschiedenen Metallen hergestellten Elektroden einer Zweielektroden-Vakuumröhre ohne äußere Spannung (also definitionsgemäß die Kontaktpotentialdifferenzen zwischen den Elektroden) entsteht, aus der Stromspannungskurve bzw. aus der Verschiebung derselben ermittelt werden kann. Die Kathode ist in den meisten Anordnungen*** ein Glühdraht. Bei den Anordnungen von Mönch (l. c.) ist in der Versuchsröhre zwischen Kathode und Anode noch eine dritte Elektrode, das Gitter angeordnet; bei seiner zweiten, eigentlich allein brauchbaren Methode ist die Anode aus zwei verschiedenen Metallen zusammengesetzt und man kann sie durch Verschiebung der beiden Teile vertauschen. Bei der Verschiebung der Anode zeigt die Kurve, welche den Zusammenhang zwischen Anodenspannung und Anodenstrom darstellt, eine Parallelverschiebung, entsprechend der Kontaktpotentialdifferenz zwischen beiden Anodenteilen. Bei dieser Methode macht sich die experimentelle Unvollkommenheit einer mechanischen Vorrichtung in der Vakuumapparatur merklich fühlbar. Langmuir (l. c.) verwendet bei seinen Untersuchungen zwei Wolframdraht-Elektroden, welche mittels Strom ausgeglüht werden können; die Oberfläche der Anode läßt sich entweder durch das „Aktivieren" des thoriumhaltigen Wolframdrahtes oder durch Verdampfen von Cäsium verändern. Die Parallelverschiebung der Anlaufstromkurven entspricht der Änderung des Kontaktpotentials, die durch die Änderung der Anodenoberfläche bedingt ist. Die Fehlerquellen bei

---

* E. Patai, ZS. f. Phys. **59**, 697, 1930.

** P. Lenard, Ann. d. Phys. **8**, 178, 1902.

*** W. Schottky, Ann. d. Phys. **44**, 1011, 1914; H. Rothe, ZS. f. techn. Phys. **6**, 633, 1925; G. Mönch, ebenda **7**, 522, 1928; I. Langmuir, Phys. Rev. **34**, 129, 1929.

dieser Methode sind durch Hilfselektroden beseitigt. Die von Langmuir veröffentlichten Messungen erstrecken sich auf Wolfram, Wolframoxyd, Cäsium und auf thoriertes Wolfram. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, daß die drahtförmige Anode durch Ausglühen auf genügend hohe Temperatur von allen Oberflächenverunreinigungen, welche das Kontaktpotential wesentlich beeinflussen, vollkommen befreit werden kann.

Vor dem Erscheinen der Langmuirschen Arbeit veröffentlichte einer von uns* eine ähnliche Methode, mit welcher die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Wolfram und thoriumhaltiger Wolframoberfläche sehr genau und reproduzierbar ermittelt werden kann. Diese Methode bietet gegenüber der Langmuirschen den Vorteil, daß durch Verwendung von drei Elektroden die Wirkungsweise einer Spannungsverstärkerröhre völlig ausgenutzt werden kann. Da diese Methode sich als fruchtbar erwies, schien es uns lohnend, sie auch auf andere Metalle auszudehnen. Unser Bestreben war, bei der Erweiterung dieser Methode durch Anwendung der hochentwickelten vakuumtechnischen Methoden der Röhrenindustrie für die vollkommene Reinheit der Metalloberflächen und für vorzügliches Vakuum Sorge zu tragen. Das hohe Vakuum ist bei diesen Messungen unerläßlich, da, wie z. B. die Untersuchungen von Langmuir zeigten, die Oberfläche eines Wolframdrahtes durch Anwesenheit von 10^{-6} mm Hg Sauerstoffdruck schon merklich verändert wird. Wie bekannt, läßt sich das höchste Vakuum durch „chemisches Pumpen" nach Abschmelzen der Röhren von der Pumpapparatur erreichen. Bei unserer konzentrischen Anordnung der Elektroden waren Fehlerquellen, welche aus der inhomogenen Feldverteilung entstehen, ohne Anbringen von Schirmelektroden auf ein Minimum beschränkt.

2. Im Prinzip besteht das Verfahren in der Aufnahme der Kennlinien einer Dreielektrodenröhre; die Kennlinien werden einmal bestimmt, wenn als Gitter das ursprüngliche Metall (z. B. Molybdän) dient, und ein zweites Mal, wenn die Gitterspiralen mit einer gleichmäßigen Schicht eines anderen Metalls bedeckt und infolgedessen das Gitter gleichwertig ist mit einer Anordnung, bei welcher es aus diesem aufgedampften Metall besteht. Den Verlauf der Kennlinien bestimmt im ersten Falle die Kontaktpotentialdifferenz, welche zwischen dem Glühdraht (bei allen unseren Versuchen Wolfram) und dem ursprünglichen Material des Gitters, im zweiten Falle jene, welche zwischen dem ungeänderten Glühdrahtmaterial und dem mit Metallüberzug versehenen Gitter auftritt. Dieser Unterschied

* Emerich Patai, Mat. és Fiz. Lapok **35**, Juli/Dez. 1928 (ungarisch mit Auszug in deutscher Sprache).

in den beiden Fällen macht sich als eine Parallelverschiebung der Kennlinien bemerkbar; die Verschiebung ist ein Maß für das Kontaktpotential, welches zwischen Gittergrundmaterial und aufgedampftem Metall besteht. Die Verschiebung erfolgt nach links, d. h. nach negativen Gitterspannungswerten, wenn das Gitter im zweiten Falle mit einem Metall überzogen ist, für das die Austrittsarbeit kleiner ist als die des Grundmaterials. Bei allen unseren Versuchen haben wir aus verschiedenen Gründen als Gitterüberzug Natrium verwendet. Erstens weil es, wie wir weiter unten beschreiben werden, vollkommen rein in die schon evakuierte Röhre hineingebracht werden kann, zweitens, weil die Austrittsarbeit für Natrium bedeutend geringer ist als die der Gittermetalle, so daß immer eine beträchtliche Verschiebung der Kennlinie zustande kam; und drittens, weil Natrium schon bei einer ziemlich tiefen Temperatur verdampft und infolgedessen die Natriumschicht von der Gitterspirale leicht durch Glühen derselben entfernt werden kann*. Dieser letztgenannte Tatbestand ermöglicht, in derselben Anordnung die Reproduzierbarkeit des Meßergebnisses zu prüfen, da man durch Ausglühen der Spiralen (und gleichzeitige Abkühlung des Kolbens) die ursprüngliche, reine Metalloberfläche und durch Erwärmung des am Glaskolben haftenden Natriumspiegels wieder mit Natrium bedeckte Spiralen erhält. Für die verschiedenen Metalle erhielten wir die Werte dadurch, daß wir Röhren identischer Dimensionierung nur mit aus verschiedenen Materialien hergestellten Gittern verwendeten und jeweils Natrium als Vergleichssubstanz benutzten.

3. Die Konstruktion der bei unseren Versuchen verwendeten Röhren ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die Glühkathode *a* war ein Wolframdraht von 0,022 mm Durchmesser und 25 mm Länge. Das Gitter *b* ist als Drahtspirale ausgebildet; Drahtdicke 0,2 bis 0,3 mm, Spiralendurchmesser 2,5 mm, Länge 17 mm; die Windungszahl variierte von 11,5 bis 20,5. Die Anode *c* bestand bei den ersten Versuchen aus Nickelblech von 7 mm Durchmesser und 15 mm Länge; später wurde sie durch einen spiralförmigen Molybdändraht ersetzt. Sowohl das Gitter wie die Spiralanode hatten zwei Zuführungen, um das Ausglühen derselben mittels direktem elektrischen Strom zu ermöglichen. Die Hilfskathode *d* aus Wolfram diente als Elektronenquelle bei der elektrolytischen Einführung des Natriums in die Röhren. Der Glaskolben bestand aus Moosbrunner bleifreiem Glas.

4. Die Röhren wurden mit besonderer Sorgfalt evakuiert; während des Pumpprozesses wurden sie vier- bis fünfmal auf 400° C je eine Stunde

* Gleichzeitig wirkt das Natrium auch als „Gettermaterial".

lang erwärmt und dazwischen die Elektroden, hauptsächlich Gitter und Anode, auf helle Weißglut (d. h. bis zu der noch höchst zulässigen Temperatur, bei welcher noch keine Deformation der Gitterspirale oder Verdampfung des Metalls zu befürchten war) erhitzt. Das so erreichte Vakuum betrug ungefähr 10^{-5} bis 10^{-6} mm Hg. Nach dem Abschmelzen der Röhre konnte durch das in der Elektronenröhrenindustrie wohlbekannte „clean up"-Verfahren das Vakuum in der Röhre ungefähr auf 10^{-8} mm Hg verbessert werden. Sodann wurde das Natrium in die Röhre elektrolytisch eingeführt.

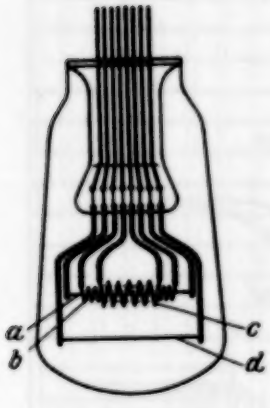


Fig. 1.

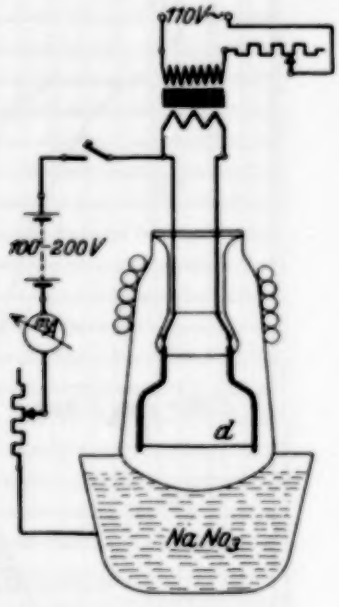


Fig. 2.

Zu diesem Zwecke kann man ein beliebiges Natriumsalz verwenden (wegen seines tiefen Schmelzpunktes haben wir $NaNO_3$ verwendet); das Salz wird geschmolzen, die Röhre mit einer wasserumflossenen Kühlspirale umgeben und mit dem untersten Teil in die Schmelze getaucht (Fig. 2). Zwischen der Hilfskathode (*d*) und dem Natriumsalz wurden 100 bis 200 Volt Gleichspannung angelegt; die Stromstärke bei der Elektrolyse betrug 5 bis 15 mA; nach 4 bis 5 Minuten war die gekühlte Wand der Röhre mit einer metallisch spiegelnden Natriumschicht überzogen*.

5. An den so vorbereiteten Röhren wurden nach dem oben angegebenen Verfahren die Kennlinien aufgenommen, mindestens bei zwei verschiedenen Anodenspannungen. Die Verschiebung der Kennlinien bei

* Über diese bekannte elektrolytische Darstellung des Natriums siehe z. B. R. C. Burt, Phil. Mag. **49**, 1168, 1925; P. Selényi, Ann. d. Phys. **84**, 11, 1927; L. Márton und E. Rostás, ZS. f. techn. Phys. **10**, 52, 1929.

reinem und mit Natrium bedecktem Gitter erwies sich als von der Anodenspannung völlig unabhängig, ebenso wurde der Einfluß der Heiztemperatur kontrolliert und als belanglos befunden. Das Aufdampfen des Natriums und das Ausglühen des Gitters erfolgte jeweils drei- bis viermal, so daß die endgültigen Kurven durch diese sechs bis acht Meßreihen gewonnen wurden. Um die erhaltenen Ergebnisse zu prüfen, haben wir fast bei jeder

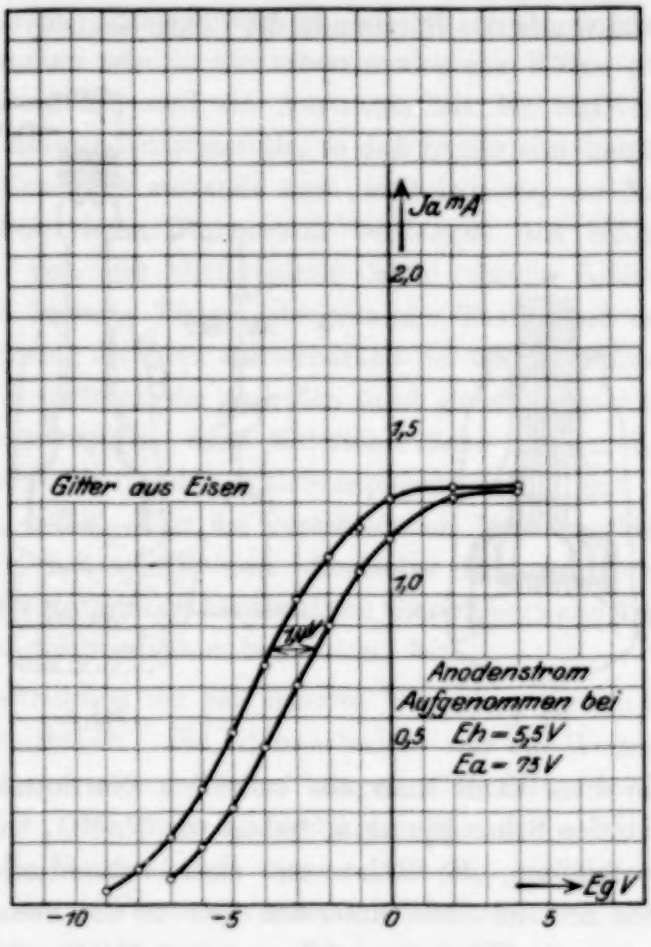


Fig. 3.

Röhre auch die Anlaufstromkurve aufgenommen (bei der Aufnahme der Anlaufstromkurven wurde das Gitter als Anode geschaltet) und deren Verschiebung gleich der der Kennlinien gefunden. Die Reproduzierbarkeit der Meßresultate verlangte, daß man den Kolben in eine Kältemischung bestehend aus CO_2 und Alkohol, tauche, während das Gitter ausgeglüht wurde, denn sonst wäre von dem erwärmten Glas nach Abschaltung der Gitterheizung das Natrium wieder auf die Spirale gedampft und die gemessene Verschiebung wäre kleiner ausgefallen. Bei einigen Röhren ver-

anlaßte das Herabhängen des Glühfadens Unannehmlichkeiten, da es vorkam, daß er an einer Stelle das Gitter beinahe berührte und von diesem kurze Zeit nach Einschalten der Emission stellenweise das Natrium entfernte; diese Schwierigkeit konnte so umgangen werden, daß die Emission immer nur für die zur Ablesung des Anodenstromes benötigte Zeit eingeschaltet wurde, diese Zeit war hinreichend kurz, um die Erwärmung

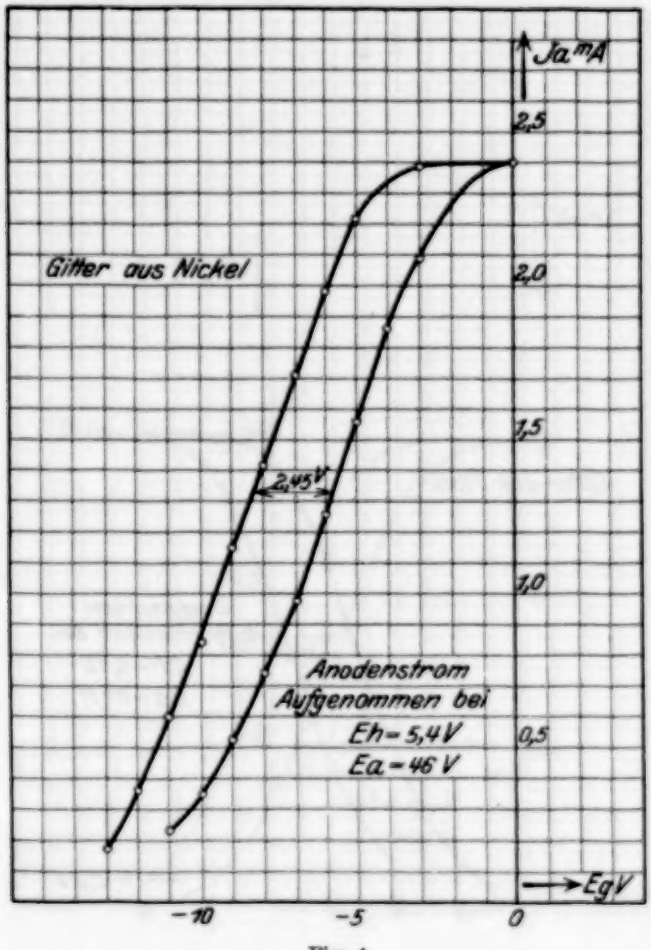


Fig. 4.

des so gefährdeten Teiles des Gitters zu vermeiden. Um sicher zu sein, daß tatsächlich die ganze Gitteroberfläche mit Natrium bedeckt ist, haben wir gleichzeitig mit der Aufdampfung den Anodenstrom in dem geradlinigen Teil der Kurve gemessen; bei Beginn der Natriumbedeckung fing der Strom (entsprechend der Verschiebung) an zu steigen, erreichte einen Grenzwert, wo er nun auch bei weiterer Erwärmung blieb, als Zeichen, daß die Natriumschicht sich gleichmäßig ausgebildet hat. Die vollkommene Entfernung der Natriumschicht wurde so wahrgenommen, daß die Spirale

auf immer höhere Temperatur (verschiedene Zeiten lang) gebracht und gleich* nach Abschaltung der Gitterheizung der Anodenstrom gemessen wurde: wenn nach einer Ausheizung auf höhere Temperatur der Anodenstrom nicht mehr heruntersank, so konnte man mit Sicherheit behaupten, daß die Natriumschicht vollkommen entfernt sei. Bei verschiedenen Röhren haben wir die Kennlinien auch schon vor der Einführung des Natriums

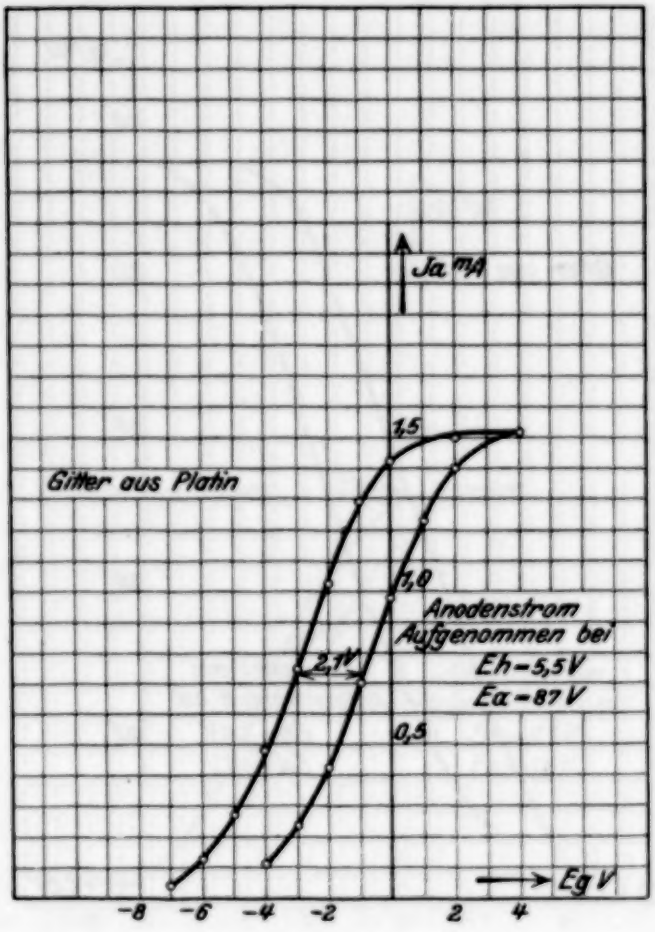


Fig. 5.

gemessen und wir erhielten dann nach Entfernung der Natriumschicht wieder diese ursprüngliche Kurve. Wohl muß bemerkt werden, daß es nicht in allen Fällen und bei jeder Röhre so war, denn es kam vor, daß die Oberfläche der Spirale nach dem Abschmelzen von der Pumpe noch nicht vollkommen rein war, so daß bei der ersten Messung eine größere,

* Selbstverständlich mußte man warten, bis die durch die Ausheizung hervorgerufene thermische Ausdehnung der Spirale wieder rückgängig geworden war.

in manchen Fällen eine kleinere Verschiebung zustande kam, oder daß das Natrium das Vakuum verbesserte und infolgedessen sich die Steilheit der Kurven änderte, nach wiederholter Ausheizung stellten sich aber stets reproduzierbare Zustände ein.

Nach den oben angeführten Versuchen ist es klar, daß wir nicht zu befürchten haben, daß zwischen Natrium und Metall irgendeine chemische

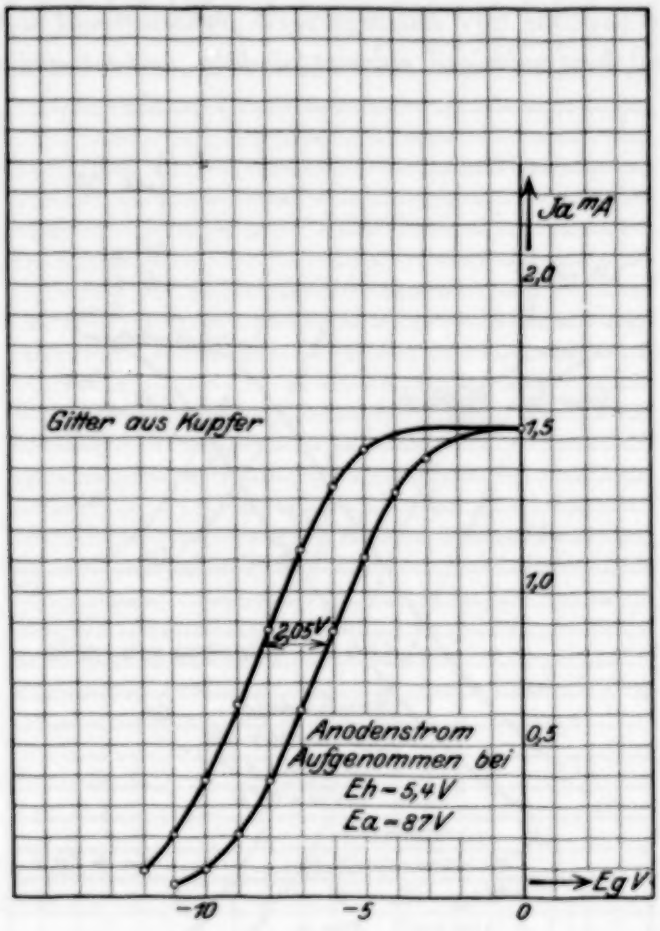


Fig. 6.

Bindung (z. B. als Ausbildung einer Schicht Natrium–Metallegierung) zustande kommt, die das ganze Meßverfahren gefährdet hätte.

Die Windungszahl des Gitters wurde von 11,5 bis 20,5 Windungen auf 17 mm Länge (es verursachte eine Änderung des Durchgriffs von 8% auf 20%) verändert, es diente zur Entscheidung, ob die gemessenen Verschiebungen von der Windungszahl abhängig sind oder nicht (eine Verschiedenheit der Ergebnisse hätte durch teilweises Haftenbleiben des Natriums an den den Zuleitungen benachbarten Windungen gedeutet werden können). Das

Resultat fiel negativ aus. Durch Ausglühen der Spiralanode konnten wir feststellen, daß bei dem alleinigen Ausglühen des Gitters die Verdampfung des Natriums von der Anode nicht eintrat; das gleichzeitige Ausglühen von Anode und Gitter (in Reihe geschaltet) verursachte eine um 0,3 bis 0,5 Volt (je nach Größe des Durchgriffs gemäß der Formel $E_{st} = E_g + DE_a$) größere Verschiebung, als wenn das Gitter allein ausgeheizt wurde.

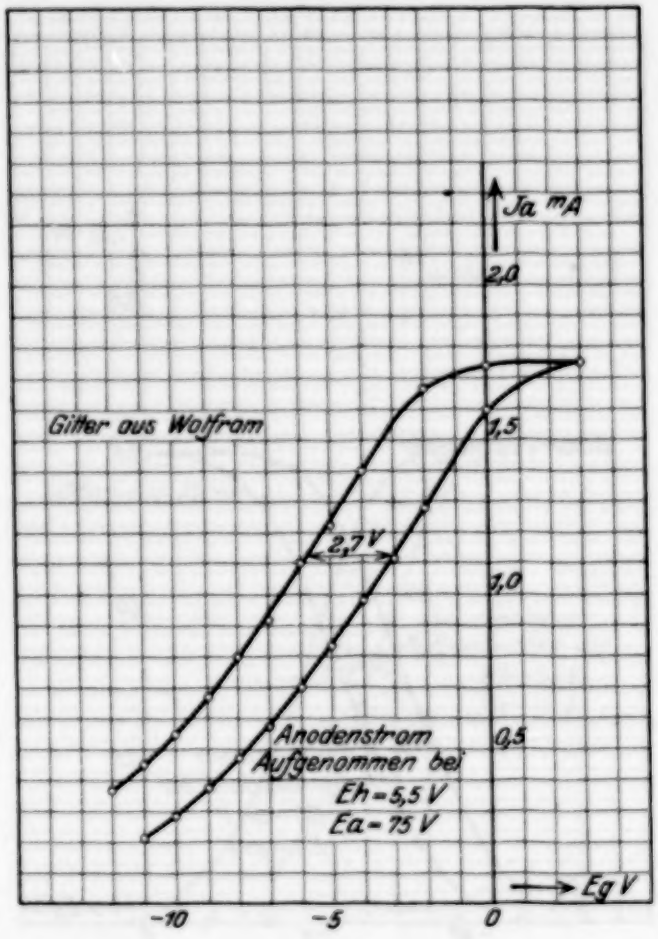


Fig. 7.

6. Meßergebnisse. Folgende sechs Metalle wurden untersucht: W, Pt, Mo, Ni, Fe und Cu. Von den angeführten eignen sich besonders die ersten drei wegen der hohen Schmelztemperatur für diese Versuche. Ni und Fe konnten auch noch in Form einer Spirale in die Röhre montiert werden, bei Cu mußte man aber eine Mo-Spirale elektrolytisch mit Cu bedecken, die Messungen konnten aber auch in diesem Falle einwandfrei ausgeführt werden, da das Natrium bei einer weitaus tieferen Temperatur von dem Draht verdampft wie Kupfer. Die Entfernung der letzten Schicht Natrium verlangt eine je nach dem Gittermaterial verschiedene Temperatur.

Die Kurven in Fig. 3 bis 8 geben die aufgenommenen Kennlinien wieder, Tabelle 1 die gefundenen Kontaktpotentialdifferenzen in Volt zwischen dem betreffenden Metall und Natrium.

Tabelle 1.

Mo	W	Fe	Ni	Pt	Cu
2	2,7	1,4	2,45	2,1	2,05

7. Nach den theoretischen Überlegungen von Richardson* besteht zwischen Kontaktpotential, glühelektrischer Emission und lichtelektrischer

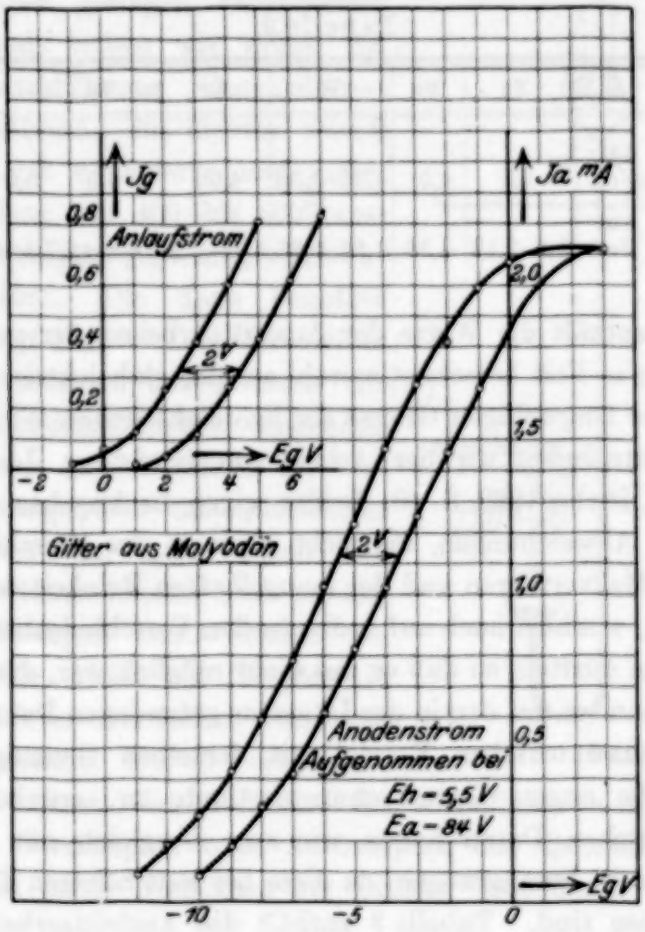


Fig. 8.

Emission ein inniger Zusammenhang. Zwischen dem Kontaktpotential und der sowohl für die Glühelektronen als für die Photoelektronen bestimmbaren (identisch vorausgesetzten) Austrittsarbeit besteht folgender Zusammenhang:

$$\Delta V = \varphi_1 - \varphi_2 + \frac{T}{11600} \ln \frac{A_2}{A_1}, \qquad (1)$$

* O. W. Richardson, Phil. Mag. **23**, 615, 1912; **24**, 570, 1912.

wo ΔV die Kontaktpotentialdifferenz, φ_1 und φ_2 die Austrittsarbeiten in Volt, T die absolute Temperatur, A_1 und A_2 die in der glühelektrischen Emissionsformel stehenden Richardsonkonstanten bedeuten. Die Konstanten A_1 und A_2 haben bei allen genau untersuchten reinen Metallen den Wert 60,2 Amp./cm²*, so daß für reine Metalle

$$\Delta V = \varphi_1 - \varphi_2, \tag{2}$$

d. h. die Kontaktpotentialdifferenz zweier Metalle ist gleich der Differenz der Austrittsarbeiten.

Tabelle 2.

	Na	Mo	W	Fe	Ni	Pt	Cu
Glühelektrische Austrittsarbeit in Volt	1,8	4,3	4,31–4,53	4,04	4,4	5,0 –6,0	3,85–4
Lichtelektrische Austrittsarbeit in Volt	1,8–2,12	4,33	4,52–5,36	3,92–4,3	3,68–4,57	3,63–6,5	4,07–4,63

Tabelle 2 enthält die Werte der Austrittsarbeiten der von uns untersuchten Metalle in Volt berechnet sowohl aus der glühelektrischen Emission als auch aus der langwelligen Grenze der lichtelektrischen Wirkung. Sämtliche Daten entnehmen wir der Arbeit von Gudden: Lichtelektrische Erscheinungen, Berlin 1928, S. 40. Leider zeigen die Angaben verschiedener Autoren große Abweichungen, die nicht allein in der Verschiedenheit der angewendeten Meßverfahren und der mangelhaften Reinheit der Oberfläche zu suchen sind, sondern auch auf individuellen Verschiedenheiten der Substanzen beruhen dürften, so daß es uns nicht möglich war, durch Vergleich unsere Meßergebnisse mit den in der Literatur gefundenen Daten die Gültigkeit der Richardsonschen Formel mit derselben Genauigkeit zu bestimmen, welche unsere Untersuchungsmethode zu erreichen gestattet. Die glühelektrischen Daten haben wir zum Vergleich mit unseren Ergebnissen gar nicht herangezogen, da diese bei weit höheren Temperaturen bestimmt worden sind. Tabelle 3 enthält die Austrittsarbeitdifferenzen, berechnet aus der lichtelektrischen Wirkung, wenn man für Natrium als den wahrscheinlichsten Wert 2 Volt annimmt. Die zweite Reihe gibt zum Vergleich die von uns gefundenen Werte der Kontaktpotentialdifferenzen an.

* O. W. Richardson, Emission of Electricity from Hot Bodies 1921, S. 41; Handb. d. Radiologie 4, 311.

Tabelle 3.

	Mo	W	Fe	Ni	Pt	Cu
Berechnete Werte	2,33	2,52—3,36	1,92—2,3	1,68—2,57	1,63—4,5	2,07—2,63
Gemessene Werte	2,0	2,7	1,4	2,45	2,1	2,05

Es wäre erwünscht, die genaue Gültigkeit der Gleichung (2) durch Messung der Kontaktpotentialdifferenzen und langwelligen Grenzwellenlängen an denselben Versuchsmaterialien gleichzeitig zu bestimmen.

8. Mit einer geringen Veränderung der Meßmethode haben wir weiter die Kontaktpotentialdifferenz Quecksilber—Molybdän bestimmt. Zu diesem Zweck wurde in die gut evakuierte und mehrmals stundenlang auf 400 bis 500° ausgeheizte Röhre sorgfältig gereinigtes Quecksilber eingeführt. Die dazu benutzte Anordnung zeigt Fig. 9. Das Quecksilber befindet sich während des Heizens des Ofens in dem aus dem Ofen herausragenden U-Rohre. Nach dem Abkühlen der Versuchsröhre drängt sich das Quecksilber nach Einlassen von Luft durch den Hahn *b* in die Röhre hinein; nach darauffolgendem Absaugen bzw. Senken der Quecksilbersäule bleibt ein Tropfen in dem Formstück *c*. Die Röhre wird dann bei *d* abgeschmolzen. Die so vorbereitete Röhre wurde während der Aufnahme der Kennlinien in flüssige Luft getaucht. Das Verdampfen bzw. Aufdampfen des Quecksilbers auf das Gitter geschah durch Ausglühen des Gitters bzw. durch Entfernen des Kühlgefäßes.

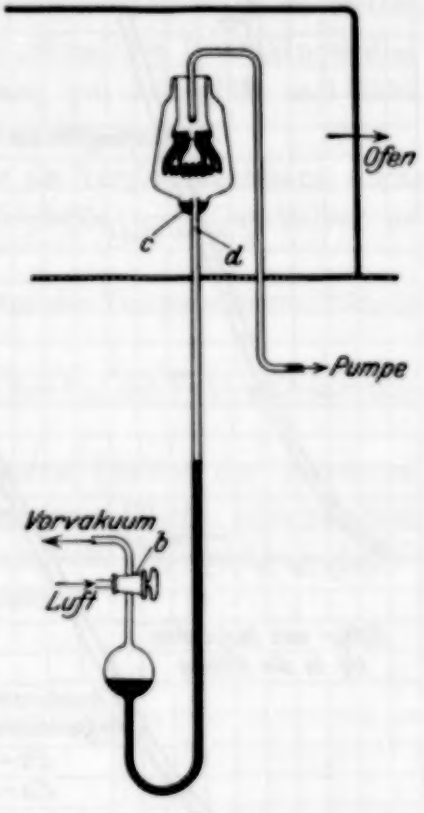


Fig. 9.

Fig. 10 zeigt die Verschiebung der Kennlinien bzw. der Anlaufstromkurven um 0,45 Volt. Dieser Spannungsunterschied zwischen Molybdän und Quecksilber entspricht mit großer Genauigkeit den Untersuchungen von Taubes*, nach welchen die lichtelektrische Austrittsarbeit für Quecksilber 4,75 Volt beträgt.

* S. Taubes, Ann. d. Phys. **76**, 629, 1925.

9. Unsere Meßmethode ist geeignet, die Kontaktpotentialdifferenzen auch bei höheren Temperaturen zu ermitteln; man braucht bloß das Gitter durch Wechselstrom auf die gewünschte Temperatur zu heizen: der Spannungsabfall des Heizstromes sowie die elektrischen und magnetischen Wirkungen des Gitterheizstromes haben auf den Verlauf der Kennlinien keinen Einfluß, solange der Arbeitspunkt im geradlinigen Teil der Kenn-

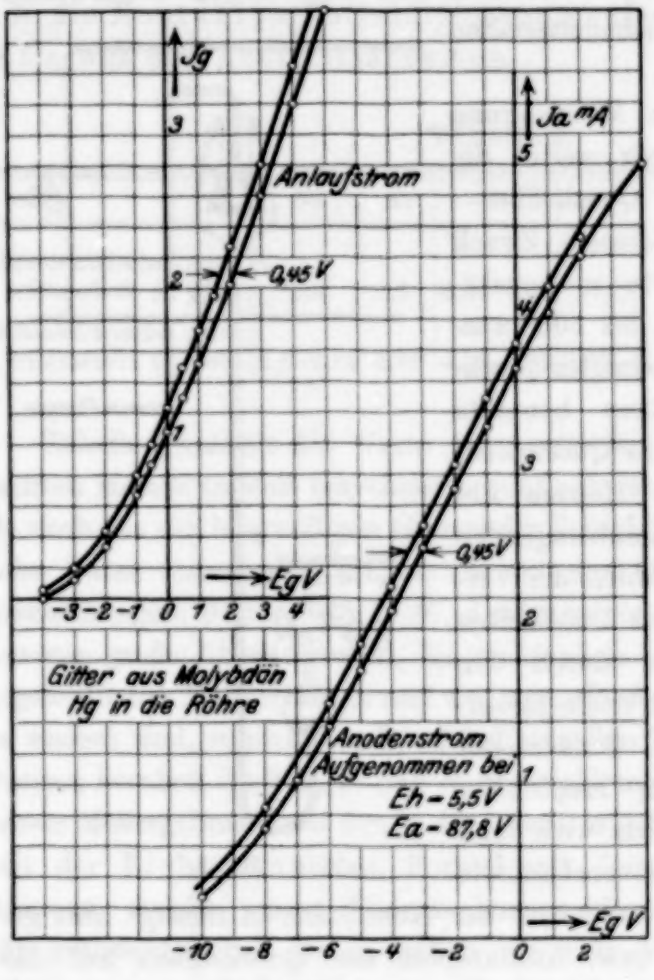


Fig. 10.

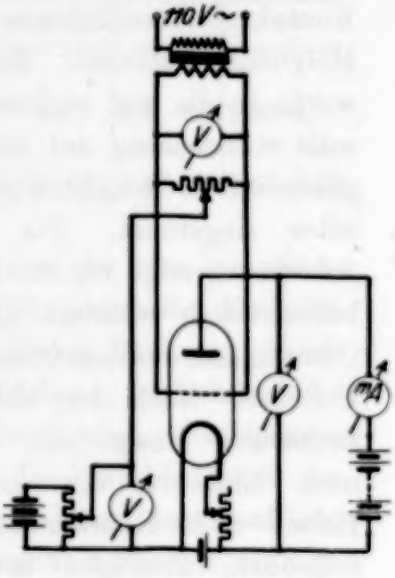


Fig. 11.

linie liegt. Nach unseren orientierenden Versuchen, die nach der in Fig. 11 angegebenen Schaltanordnung vorgenommen worden sind, scheint die Kontaktpotentialdifferenz bis ungefähr 800° C temperaturunabhängig zu sein. Selbstverständlich verursacht die thermische Ausdehnung der Gitterspirale sowie die Kühlwirkung der Zuleitungen gewisse Fehler, die aber durch Verwendung kurzer Glühkathoden und Invar als Grundmaterial (mit verschiedenen Metallüberzügen) behoben werden können.

Die Ausdehnung der Methode auf die anderen Alkalien ist schon in Angriff genommen.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode angegeben, die die Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenzen durch Veränderung des Gitters einer Dreielektrodenröhre und durch gleichzeitige Aufnahme der Kennlinien mit großer Genauigkeit unter reinsten Versuchsverbindungen ermöglicht.

2. Es wurden mit Natrium als Vergleichsmaterial folgende Metalle untersucht: Mo, Pt, W, Ni, Cu und Fe. Die gefundenen Kontaktpotentialdifferenzen stehen in guter Übereinstimmung mit den glüh- und lichtelektrisch bestimmten Unterschieden der Austrittsarbeiten.

3. Durch Verwendung von Quecksilber als Vergleichssubstanz wurde die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Molybdän und Quecksilber gemessen.

4. Die Erweiterung der Methode gestattet die Temperaturunabhängigkeit der Kontaktpotentiale zu bestimmen.

Die benutzten Elektronenröhren wurden uns von der Vatea-Elektronenröhrenfabrik A. G. zur Verfügung gestellt.

Die Versuche wurden im I. Physikalischen Institut der Universität in Budapest ausgeführt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Karl Tangl für seine freundliche Hilfe und rege Anteilnahme unseren wärmsten Dank auszusprechen.

Budapest, 16. Mai 1930.

Über die Deutung eines Typus von diffusen Bandenspektren.

Von **Heinrich Kuhn** in Göttingen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1930.)

Es wird eine Deutung für einen Typus von diffusen Bandenspektren, der nicht durch Prädissoziation zustande kommt, gegeben. Sie stellt eine Erweiterung und Präzisierung der von Sommermeyer für den Spezialfall der Alkalihalogenidbanden gegebenen Deutung dar und beruht auf der Anwendung des Franck-Condonschen Prinzips auf den Fall flacher Potentialkurven. Insbesondere wird das Auftreten langer, einfacher Bandenzüge erklärt, deren Frequenzdifferenzen die Größe eines Schwingungsquants weit übersteigen können und eine Art „Pseudokonvergenz" zeigen. Es ergibt sich daraus ein Verfahren, Abstoßungsäste von Potentialkurven in einem beschränkten Bereich quantitativ zu konstruieren und die Halbwertsbreite der diffusen Banden abzuschätzen. Die Abschätzung steht mit dem Experiment in guter Übereinstimmung. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, die inneren Schwingungsbäuche der Oszillatoreigenfunktionen, die nicht den Umkehrpunkten der Schwingung entsprechen, durch Unregelmäßigkeiten in den Bandenreihen nachzuweisen. Als Beispiele werden diffuse Bandenreihen in TlJ, AgJ, AgBr, Hg_2 und J_2 besprochen und gedeutet. Im Falle des Hg_2-Moleküls wird gezeigt, daß die von Mrozowski vorgenommene Extrapolation der scheinbaren Konvergenz zu einem falschen Werte für die Dissoziationswärme führt, der auch mit anderen, experimentellen Befunden unvereinbar ist.

I. Allgemeines. Außer den von V. Henri zuerst beobachteten*, in letzter Zeit viel diskutierten Prädissoziationsspektren gibt es noch einen anderen Typus von diffusen Banden, der ein charakteristisch anderes Aussehen hat und dessen Ursprung auch anders zu erklären ist: Es sind Intensitätsfluktuationen der Emission oder Absorption, deren einzelne Maxima symmetrisch sind, also keine Andeutung einer Kantenbildung zeigen. Der Deutung dieser Banden als Folgen von Oszillationsquanten stehen außer dem Fehlen der Kanten zunächst folgende Schwierigkeiten entgegen, die für die Erscheinung kennzeichnend sind:

1. Es tritt im allgemeinen nur eine einzige Folge von Banden auf, so, als ob entweder nur der Anfangsterm oder nur der Endterm verschiedener Schwingungszustände fähig wäre.

2. Die Abstände der Banden sind häufig viel größer als die größten Schwingungsquanten des Moleküls.

---

* Vgl. z. B. Trans. Farad. Soc. Sept. 1929, über die theoretische Deutung der Prädissoziation K. F. Bonhoeffer und L. Farkas, ZS. f. phys. Chem. **134**, 337, 1927 und R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928.

3. Die Abnahme der Abstände erfolgt zunächst abnorm schnell, um dann erst in die langsamere, annähernd lineare Abnahme überzugehen, wie wir sie bei den Schwingungsquanten der Moleküle kennen.

4. Zugleich mit der Abnahme der Abstände werden die Banden deutlich schmaler.

Bei den von Sommermeyer* gefundenen, diffusen Absorptionsbanden der Alkalihalogenide treten die unter 2. und 3. genannten Erscheinungen nicht auf, wenigstens nicht in dem von ihn untersuchten Bereich. Es gelingt ihm daher eine zwanglose Deutung** durch folgende einfache Annahme: Der Endzustand der Absorption hat eine so kleine Dissoziationsarbeit, daß er energetisch als ein einziger, unscharf definierter Term aufgefaßt werden kann. Das Spektrum zeigt daher unscharfe Banden, deren Abstände die Schwingungsquanten des Normalzustandes darstellen. Die Quantelung des oberen Zustandes macht sich nur in einer sehr feinen Struktur bemerkbar, von der wegen der ungenügenden Auflösung des Spektrographen nur Andeutungen zu erkennen sind. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, zu zeigen, daß man durch eine konsequente Anwendung des Franck-Condonschen Prinzips*** zu einer Verschärfung und Erweiterung dieser Deutung gelangt, die eine viel allgemeinere Anwendung und eine zwanglose Erklärung einer großen Zahl von diffusen Banden gestattet und besonders die unter 1. bis 4. genannten Erscheinungen verständlich macht.

Der Gedankengang, dessen Berechtigung weiterhin im einzelnen begründet werden soll, ist dabei folgender: Sommermeyer nimmt an, daß die Potentialkurve des angeregten Zustandes wegen der sehr lockeren Bindung praktisch wagerecht verläuft (Fig. 2a). Das Franck-Condonsche Prinzip führt für diesen Fall auf eine Reihe von Übergangsgebieten (diffusen Banden), deren Frequenzabstände die Schwingungsquanten des Normalzustandes ergeben. Da aber erfahrungsgemäß bei starker Auflockerung der Bindungsfestigkeit die Ruhelage nach größeren Kernabständen rückt, wird im allgemeinen senkrecht über dem Potentialminium des Grundzustandes (I) die Potentialkurve des oberen Zustandes (II) nicht wagerecht, sondern abfallend verlaufen (Fig. 2b). Die nach dem Franck-Condonschen Prinzip wahrscheinlichsten Übergänge werden durch die Strecken AA',

---

* K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **56**, 548, 1929.

** Vgl. auch J. G. Winans, Phil. Mag. **7**, 555, 1929, wo die Intensitätsfluktuationen in den Spektren von Zink und Cadmium ähnlich gedeutet werden.

*** J. Franck, ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926; E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858, 1928.

BB', CC' ... gegeben. Es entsteht also eine Reihe von diffusen Banden, deren Frequenzabstände keineswegs gleich den Grundschwingungsquanten sind, sondern im allgemeinen erheblich größer. Gerade die Abweichungen ihrer Frequenzdifferenzen von den Grundschwingungsquanten werden die Möglichkeit geben, eine große Zahl von diffusen Bandenreihen zu deuten und quantitative Aussagen über den Verlauf der Potentialkurve II zu machen. Wesentlich für diese Auffassung ist, daß das Franck-Condonsche Prinzip für den Übergang von einem Schwingungszustand der einen Potentialkurve auf eine zweite Potentialkurve ein um so schmaleres Absorptions- bzw. Emissionsmaximum liefert, je geringer die Neigung der zweiten Kurve an der betreffenden Stelle ist. Im Gegensatz zu den breiten, kontinuierlichen Bereichen, die z. B. bei der Absorption in Halogenen auftreten, erscheinen hier verhältnismäßig schmale Gebiete, so daß die Übergänge von den verschiedenen Schwingungsniveaus getrennt als einzelne, diffuse Banden beobachtet werden können. Der von Sommermeyer betrachtete Fall stellt sich als Spezialfall dar, der nur in beschränkten Bereichen angenähert wird.

II. Abstände der Banden und Verlauf der Potentialkurve. Als Beispiel soll zunächst das Thalliumjodid behandelt werden, dessen Absorptionsspektrum von Butkow* untersucht worden ist. Während in TlCl- und TlBr-Dampf Bandenspektren mit deutlich erkennbaren Kanten auftreten, zeigt das TlJ in dem gleichen Spektralgebiet eine lange Reihe diffuser Banden, deren Abstände nach Violett hin stark zunehmen und in ein ziemlich schmales, intensives Kontinuum auslaufen. Diese auffallende, auf der von Butkow gegebenen Reproduktion gut erkennbare Intensitätsfluktuation überlagert sich einer Struktur, die so fein ist, daß Kanten nicht erkennbar sind. Eine Analyse dieses Spektrums gelang daher Butkow nicht, doch kennen wir aus Fluoreszenzuntersuchungen von Butkow und Terenin** die Reihe der Schwingungsquanten des Normalzustandes und einen ungefähren Wert für das Schwingungsquant des angeregten Zustandes ($= 30\,\mathrm{cm}^{-1}$). Man wird daher zu der Annahme berechtigt sein, daß im TlJ ein angeregter Zustand mit sehr lockerer Bindung existiert***. Auf die Unmöglichkeit, die Frequenzabstände der diffusen Banden den Grundschwingungsquanten gleichzusetzen, hat schon Butkow aufmerksam gemacht. In Fig. 1 sind die Frequenzdifferenzen

* K. Butkow, ZS. f. Phys. **58**, 232, 1929.

** K. Butkow und A. Terenin, ZS. f. Phys. **49**, 865, 1928.

*** Die Frage der Zuordnung des Elektronenniveaus zu einem Atomterm ist für das folgende unwesentlich und soll erst weiter unten kurz berührt werden.

als Funktion einer willkürlichen Laufzahl aufgetragen. Die in der Einleitung unter 1. bis 3. aufgeführten Kennzeichen sind deutlich an der Figur erkennbar. Als gestrichelte Linie ist der aus der Resonanzfluoreszenz* bekannte Verlauf der Grundschwingungsquanten eingezeichnet. In Richtung wachsender Wellenlängen nähern sich die Frequenzabstände der Banden asymptotisch dem Werte des Grundschwingungsquants.

Zu einer Erklärung der Erscheinung kommt man durch folgende schon oben angedeutete Überlegung: Auch im TlBr-Spektrum sind Andeutungen einer Intensitätsfluktuation zu erkennen, die sich der Kantenstruktur überlagert, im TlJ treten sie deutlich auf. Wesentlich für das

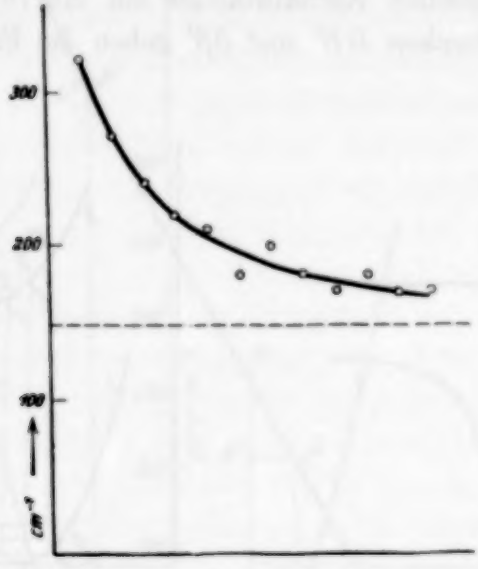


Fig. 1.

Zustandekommen ist also offenbar (wie ja auch Sommermeyer annahm) das Vorhandensein eines sehr locker gebundenen Molekülzustandes. Die in Fig. 2b gezeichneten Potentialkurven müssen qualitativ die Verhältnisse bei der TlJ-Absorption richtig wiedergeben. Sicher ist jedenfalls, daß das Minimum der Kurve II bei größerem Kernabstand liegt als das der Kurve I (Abschattierung der Banden bei TlCl und TlBr) und daß der über dem Anziehungsast der Kurve I gelegene Teil der Kurve II eine viel geringere Neigung hat als I. (Die Dissoziationswärme des Zustandes II ist etwa $\frac{1}{10}$ von der des Zustandes I**, die Parameter $1/k$ der Parabeln, durch die sich die beiden Kurven in der Nähe des Minimums beschreiben

* K. Butkow und A. Terenin, l. c.

** Diese Größenordnung läßt sich aus den bekannten Werten für TlCl und TlBr abschätzen und wird durch die im folgenden durchgeführte Konstruktion der Potentialkurve bestätigt.

lassen, werden durch das Verhältnis der Quadrate der Schwingungsquanten gegeben, stehen also im Verhältnis $\frac{k'}{k''} = \frac{30^2}{150^2} = \frac{1}{25}$.) Nach der Franck-Condonschen Theorie kann man nun den Verlauf der Übergangswahrscheinlichkeiten für die Kernbewegungsenergie angeben. Die Temperatur ist in den Versuchen von Butkow so hoch, daß eine große Zahl von Oszillationsquanten im Normalzustande angeregt ist (die mittlere Energie der Oszillation ist von der Größenordnung von drei Schwingungsquanten). Von einem bestimmten Schwingungszustand aus, z. B. b, erhalten wir die wahrscheinlichsten Übergänge, indem wir von den Umkehrpunkten B und β zu den Punkten gleichen Kernabstandes auf Kurve II, also B' und β', übergehen. Die Strecken BB' und $\beta\beta'$ geben die Frequenzen der wahr-

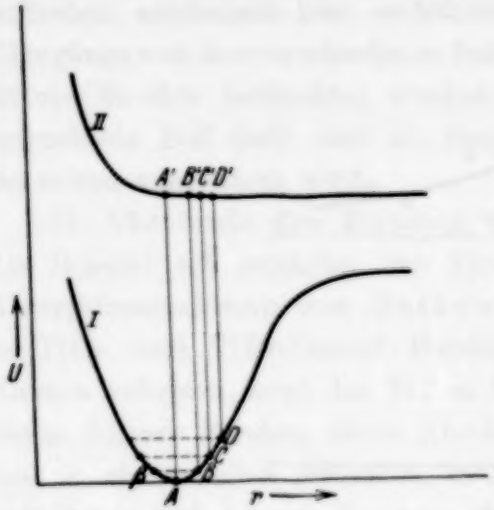


Fig. 2a.

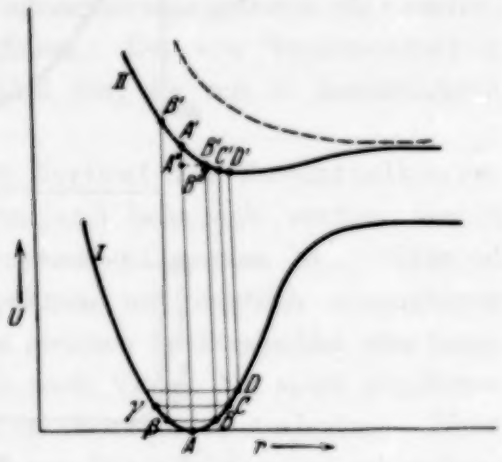


Fig. 2b.

scheinlichsten Übergänge. Beachten wir zunächst nur die kernfernen Umkehrpunkte B, C ... und nehmen wir vorläufig an, daß B', C' ... im Bereiche des Kontinuums, also oberhalb der Dissoziationsenergie von II liegen mögen, dann erhalten wir von den Schwingungszuständen b, c ... aus je ein kontinuierliches Absorptionsmaximum, dessen Wellenlänge durch die Strecke BB' bzw. CC' usf. gegeben ist. Verliefe die Kurve II vollständig wagerecht (Fig. 2a), so würden die Frequenzabstände der Maxima genau die Schwingungsquanten des Grundzustandes darstellen. Dieser Fall scheint bei den von Sommermeyer beobachteten Banden weitgehend angenähert zu sein. Hat jedoch, was der allgemeinere Fall ist, die Kurve II eine merkliche Neigung, wie in Fig. 2b gezeichnet, dann werden an der kurzwelligen Seite des Bandenzuges die Maxima zunächst erheblich größere Abstände zeigen, die nach langen Wellen fortschreitend in ziemlich schnellem

Abfall auf die Werte der Schwingungsquanten heruntersinken in dem Maße, wie die Neigung der Kurve II nach größeren Kernabständen hin geringer wird. Die Überschüsse der $\Delta\nu$-Werte über die Werte der Schwingungsquanten liefern die Strecken $B'B'', C'C'' \ldots$

Damit ist die Möglichkeit gegeben, ein Stück der Potentialkurve II mit ziemlicher Genauigkeit zu konstruieren. Die in Fig. 3 durchgeführte Konstruktion beruht auf folgenden Überlegungen:

Die Absolutwerte der Schwingungsquantenzahlen n'' des Grundzustandes sind in dem hier behandelten Falle des TlJ aus dem Verlauf der

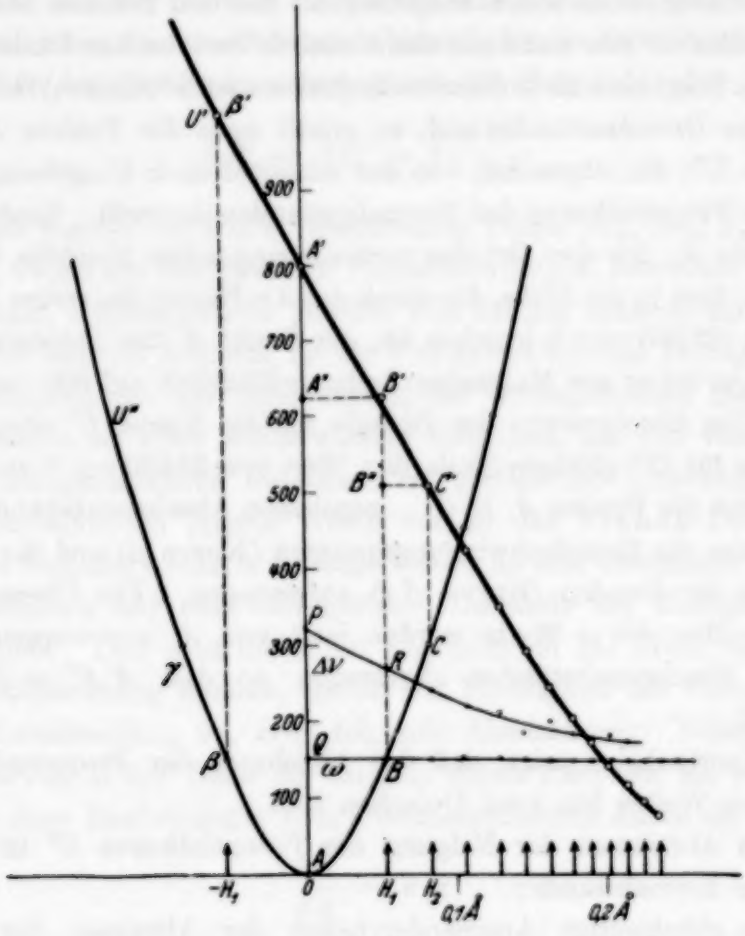


Fig. 3.

diffusen Banden sicher festzulegen, da das anschließende Kontinuum ziemlich schmal ist. Aus der Fig. 2b ist ersichtlich, daß sich das von dem Abstoßungsast herrührende Kontinuum stetig an die von $n'' = 0$ ausgehende Bande anschließen muß. Das starke Maximum 3808 Å muß daher diese Bande, zusammenfallend mit den Übergängen von den Punkten $\beta, \gamma \ldots$, darstellen. Denn wäre ein noch tieferes Schwingungsquant vor-

handen, so müßte es sich unbedingt in einer noch kurzwelligeren, intensiven Bande bemerkbar machen*. Es gibt andere Fälle, in denen das Kontinuum so breit ist, daß eine derartige Festlegung des tiefsten Schwingungsquants nicht so sicher möglich ist.

Um die Punkte $A, B, C \ldots$ zu finden, von denen aus die maximale Übergangswahrscheinlichkeit auftritt, wäre es bei den tiefsten Schwingungszuständen zu ungenau, die Umkehrpunkte der klassisch berechneten Schwingungsbewegung zu benutzen. In Fig. 3 sind daher als Abszissenabschnitte (durch Pfeile gekennzeichnet) die äußersten Schwingungsbäuche der Oszillatoreigenfunktionen aufgetragen. Bei den höheren Schwingungsquanten fallen sie sehr nahe mit den klassisch berechneten Umkehrpunkten zusammen. Trägt man als Ordinaten die (nahezu äquidistanten) Schwingungsniveaus des Grundzustandes auf, so erhält man die Punkte $A, B, C \ldots$ der Kurve U'', die, abgesehen von der unmittelbaren Umgebung des Minimums, die Potentialkurve des Normalzustandes darstellt. Senkrecht über dem Punkte A, der den Ort des nichtschwingenden Moleküls bezeichnet, ($n'' = {}^1/_2$), liegt in der Höhe, die durch den $h\nu$-Betrag des ersten Maximums bei 3808 Å (26250 cm^{-1}) gegeben ist, der Punkt A' der Potentialkurve U'. (In der Figur ist er aus Maßstabsgründen willkürlich auf 800 cm^{-1} über A verlegt. Um Absolutwerte der Energie für die Kurve U' abzulesen, hat man zu der für U'' gültigen Skale den Wert von 25450 cm^{-1} zu addieren.) In den durch die Punkte $A, B, C \ldots$ gegebenen Abszissenabständen werden als Ordinaten die Grundschwingungsquanten (Kurve ω) und die Frequenzdifferenzen der Banden (Kurve $\Delta\nu$) aufgetragen. Die Überschüsse der $\Delta\nu$-Werte über die ω-Werte werden jetzt von A' aus treppenförmig in denselben Abszissenabständen abgetragen, so daß $A'A'' = PQ$, $B'B'' = RB$ usf.

Die Konstruktion zeigt, daß das Abnehmen der Frequenzdifferenzen nach langen Wellen hin zwei Ursachen hat:

1. Das Abnehmen der Neigung der Potentialkurve U' in Richtung wachsender Kernabstände;

2. das gleichzeitige Aneinanderrücken der Abszissen der Umkehrpunkte auf der Kurve U''**.

Die Extrapolation der Kurve U' über A' hinaus macht zugleich verständlich, daß die Übergänge von den kernnahen Umkehrpunkten $\beta, \gamma \ldots$

---

* Man vergleiche die Reproduktion bei Butkow, l. c.

** Dazu käme als dritte Ursache noch die Abnahme der Schwingungsquanten (Neigung der ω-Kurve). Sie spielt, wie aus der Figur ersichtlich, hier keine Rolle.

im Spektrum sehr nahe mit dem von A ausgehenden Übergang zusammenfallen, denn wegen der nahezu gleichen Neigung der Kurven U'' und U' auf der linken Seite der Figur ist $AA' \approx \beta\beta' \approx \gamma\gamma' \ldots$

III. Breite und Struktur der Banden. Außer der spektralen Lage der Maxima liefert die Franck-Condonsche Theorie in ihrer wellenmechanischen Verschärfung auch die Breite der einzelnen Banden. Nach der Wellenmechanik kann die Koordinate x des Umkehrpunktes B nur mit einer gewissen Unschärfe angegeben werden. Die Halbwertsbreite dieser Ortswahrscheinlichkeit sei b. Dann haben wir die Linie BB' durch einen Streifen von der Breite b zu ersetzen und finden als Halbwertsbreite der Absorptionsbande den Ordinatenabstand der so entstehenden beiden Schnittpunkte der Streifenbegrenzung mit der Kurve II, also

$$\Delta E = \Delta U' = b \cdot \frac{dU'}{dx}. \tag{1}$$

In den bisher von Condon u. a.* diskutierten Fällen (Cl_2, Br_2, J_2, H_2 u. a.) erhält man wegen der Steilheit der Potentialfunktion, besonders auf ihrem Abstoßungsast, kontinuierliche Banden von einigen tausend cm^{-1} Breite, besonders bei leichten Atomen, für die b einen erheblichen Betrag annimmt (H_2). Wesentlich für die Berechtigung der vorangehenden Deutung der diffusen Banden als einer Reihe solcher Kontinua, die von verschiedenen Kernschwingungszuständen ausgehen, ist gerade der Umstand, daß für flache Potentialkurven (kleine Werte von k) das Franck-Condonsche Prinzip eine besonders scharfe Aussage liefert, da eine bestimmte Unschärfe der Ortsdefinition nur eine sehr geringe Unschärfe der Energiedefinition nach sich zieht. Daß man hierdurch allgemein für die Breite der Banden zu der Größenordnung kommt, die für die Richtigkeit der vorangehenden Deutung Voraussetzung ist, zeigt folgende Abschätzung: Nähern wir die Potentialkurven in der Nähe der Minima durch Parabeln an, so wird die Neigung in einer Entfernung x vom Potentialminimum durch die Beziehung

$$\frac{dU}{dx} = k.x \tag{2}$$

gegeben, wenn x die von der Ruhelage aus gerechnete Koordinate ist. In gleichen Entfernungen vom Miniumm verhalten sich also die Neigungen zweier Potentialkurven wie die zugehörigen k-Werte. Wenn auch die Approximation durch eine Parabel sehr roh ist, wird sie jedenfalls bei nicht zu großen Minimumabständen die richtige Größenordnung geben. Da in den

* E. U. Condon, l. c.; J. G. Winans und E. C. G. Stückelberg, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 876, 1928.

hier betrachteten Fällen sehr lockerer Bindung die k-Werte größenordnungsmäßig 20 mal kleiner sind als bei gewöhnlichen, fest gebundenen Zuständen, wie sie etwa bei den Absorptionssystemen der Halogene auftreten, müssen wir größenordnungsmäßig 20 mal kleinere Halbwertsbreiten der Banden erhalten. An Stelle der einige tausend cm^{-1} breiten Absorptionsmaxima bei Cl_2, Br_2, J_2 müssen wir also hier tatsächlich Größenordnungen von einigen 50 cm^{-1}, also Banden von mehreren Ångström Breite, erwarten. Man kann daher behaupten, daß hier nicht nur eine mögliche Erklärung der Erscheinung vorliegt, sondern daß die Theorie zwangsläufig das Auftreten einer solchen Bandenstruktur im Kontinuum mit genau den gefundenen Eigenschaften fordert, sobald ein Molekülzustand mit fester Bindung mit einem locker gebundenen oder Abstoßungsterm kombiniert. In der Untersuchung solcher Banden liegt gleichzeitig ein Mittel vor, um sichere, quantitative Aussagen über die Form von Potentialkurven, wenigstens in einem beschränkten Bereich, zu machen.

Die Kenntnis der Potentialkurve II (U' in Fig. 3) kann man nunmehr benutzen, um einen angenäherten Wert für die Halbwertsbreite der Banden zu berechnen. Diese Rechnung wurde für eine der Banden ausgeführt. Es wurde willkürlich die Bande mit $n'' = 4$ ($\lambda = 3967$) gewählt. Durch Aufstellen der Parabelgleichung für den Grundzustand findet man dU/dx als Funktion von U, und speziell für das vierte Schwingungsquant, also für $U = 600\ cm^{-1}$,

$$\frac{dU''}{dx} = \frac{7900\ cm^{-1}}{Å}.$$

Der Abstand zweier benachbarter Umkehrpunkte beträgt also an dieser Stelle der Kurve I 0,019 Å. Die Kurve II hat an der gleichen Stelle, wie man aus der Fig. 1 abliest, eine Steigung von 70 cm^{-1} auf ein Grundschwingungsquant, d. h.

$$\frac{dU'}{dx} = 3600\ \frac{cm^{-1}}{Å}.$$

Um hieraus nach Gleichung (1) die Halbwertsbreite zu berechnen, braucht man noch den Wert für b. Schätzt man für die vierte Eigenschwingung des harmonischen Oszillators die Halbwertsbreite* des äußersten Schwingungsbauches ab und setzt in die Formeln die Werte der reduzierten Masse und des Grundschwingungsquants für TlJ ein, so erhält man eine Halbwertsbreite von $b = 0{,}053$ Å. In Gleichung (1) eingesetzt, ergibt das

$$\Delta E = 0{,}053 \cdot 3600 = 190\ cm^{-1}.$$

* Wegen der Anwendung auf Intensitäten wurde nicht die Halbwertsbreite von ψ selbst, sondern von ψ^2 benutzt.

In dem betrachteten Wellenlängenbereich von 4000 Å entspricht das einer Wellenlängendifferenz von 29 Å.

Dieser Wert stimmt mit der Größenordnung gut überein, die man nach der von Butkow gegebenen Reproduktion für die vierte Bande abschätzen kann.

Eine Vernachlässigung der Rechnung lag darin, daß bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit der Verlauf der Funktion des Zustandes II außer Betracht gelassen wurde, daß also in dem Ausdruck $\int M \cdot \Psi' \cdot \Psi'' dx$, der das Maß für die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit ist, die Ψ' als eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von schmalen Erregungsstellen angesehen werden. Diese Annäherung gilt so lange, wie die Schwingungsbäuche der Ψ', die den Umkehrpunkten auf der Kurve U' entsprechen, nicht zu breit gegen die Schwingungsbäuche der Ψ'' sind. Im vorliegenden Falle (niedriges n'') dürfte diese Voraussetzung noch gut erfüllt sein. Der Faktor M, der die Elektronenübergangswahrscheinlichkeit enthält, kann in einem so kleinen Energiebereich mit Sicherheit als konstant angesehen werden.

Eine genauere Diskussion erfordert noch der Einfluß der Rotation. Er läßt sich folgendermaßen abschätzen: Der größte Teil der Rotationsenergie ist als kinetische Energie vorhanden. Da bei dem Elektronensprung sich das Impulsmoment nur um eine Einheit ändern kann, und wir den Radius konstant halten, so kann die Änderung der kinetischen Energie nur von der Größenordnung der Resonanzdublettaufspaltung sein, wir können sie also vernachlässigen. Die Verschiebung der Gleichgewichtslage des Umkehrpunktes auf der Kurve I durch das Hinzukommen einer Rotationsenergie W beträgt

$$\Delta x = \frac{2W}{r \cdot k},$$

wobei r den Kernabstand bezeichnet und k wieder die Konstante der quasielastischen Kraft. Im betrachteten Falle des TlJ wird für die wahrscheinlichste Energie bei der Versuchstemperatur $\Delta x = 0{,}0025$ Å. Das entspricht für den vierten Umkehrpunkt einer Zunahme der potentiellen Energie (Heraufrücken des Umkehrpunktes auf der Potentialkurve) um 20 cm^{-1}. Die Wirkung der Rotation besteht also darin, daß sich die Bande um etwa 4 Å nach langen Wellen hin verschiebt und sich ihrer Form eine Maxwellsche Temperaturverteilung überlagert. Da deren Halbwertsbreite nur etwa 30 cm^{-1} beträgt, verursacht sie nur eine ziemlich geringe, berechenbare Abänderung des Resultates. Jedenfalls ließe sich durch Photometrierung der Banden zwischen dem alleinigen Vorhandensein

der Maxwellverbreiterung und dem wellenmechanisch geforderten Hinzukommen der viel größeren, natürlichen Verbreiterung leicht unterscheiden. Schon der Augenschein scheint die erstere Annahme auszuschließen.

Da die Oszillatoreigenfunktionen neben den äußeren, den Umkehrpunkten der klassischen Bewegung entsprechenden Schwingungsbäuchen noch weitere Erregungsstellen zeigen, entsteht die Frage, wie sie das Aussehen des Spektrums beeinflussen werden. Da diese Maxima kein Analogon in der klassischen Mechanik haben, wäre ihr Nachweis besonders interessant. Für hohe Werte von n'' kommen nur die den Umkehrpunkten nahe benachbarten Maxima der Ψ-Funktion in Frage. Sie verursachen den Übergang von dem gleichen Energieniveau nach einer nur wenig höheren Stelle der Kurve U', liefern also nur dicht neben der Hauptbande liegende Nebenbanden. Erheblicheren Einfluß haben die inneren Schwingungsbäuche hingegen bei niedrigen n''. Wie schon die graphische Darstellung* zeigt, ist ihre Höhe der der Randmaxima durchaus vergleichbar. Aus ihrer Lage kann man mit Hilfe der Fig. 3 sofort die Wellenlängen der von ihnen verursachten Nebenbanden ablesen. Man findet, daß die durch die untersten Niveaus erzeugten Nebenbanden zufällig zu nahe mit Hauptbanden zusammenfallen, um sich bemerkbar machen zu können. So fällt z. B. die Bande, die durch das rechte Nebenmaximum von Ψ_3 entsteht, gerade mit der dritten Hauptbande ($n'' = 0$) zusammen, die von dem linken Nebenmaximum verursachte sehr dicht neben die zweite Hauptbande ($n'' = 1$), die es etwas nach kurzen Wellen hin verbreitern sollte, usf. Man kann hoffen, durch genauere Photometrierung den Einfluß der Nebenmaxima wenigstens qualitativ als Unregelmäßigkeiten in der Bandenreihe festzustellen. In einer Serie von diffusen Quecksilberbanden, die (siehe weiter unten) ebenfalls zu dem hier behandelten Typus gehören, findet Lord Rayleigh** Unregelmäßigkeiten, die deutlich außerhalb der Meßfehler liegen. Diese an und für sich auffallende Erscheinung könnte durch die Wirkung der Nebenmaxima verursacht sein. Daß allgemein die Regelmäßigkeit der Bandenreihen nicht grob durch diese Nebenmaxima zerstört wird, beruht darauf, daß sie sich stets den zu tieferen n'' gehörenden, also intensiveren Hauptbanden überlagern. Gerade dort, wo man vermuten kann, daß durch die Anregungsbedingungen diese Bevorzugung der niedrigen n''-Werte nicht vorhanden ist, scheinen auch besonders deutliche Unregelmäßigkeiten aufzutreten (Quecksilber- und Jodemissionsbanden).

---

* Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband, Braunschweig 1929.

** Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **116**, 707, 1927.

Die gegebene Deutung dieses Typus von divergierenden Intensitätsfluktuationen ist keineswegs darauf beschränkt, daß die Punkte A', B' ... (Fig. 2b) im Bereiche eines wahren Kontinuums liegen. Wenn nur auf der Kurve II die Quantenzustände hinreichend dicht liegen, was bei lockerer Bindung allgemein der Fall ist, muß sich der gewöhnlichen Kantenstruktur diese Intensitätsschwankung überlagern und das grobe Aussehen des Spektrums bestimmen. Gerade beim TlJ müssen wir annehmen, daß dieser Fall vorliegt. Das folgt schon daraus, daß bis zum kurzwelligen Ende des beschriebenen Spektrums hin eine Feinstruktur der Banden unter dem Kontinuum bemerkbar ist. Man muß annehmen, daß im TlJ zwei Potentialkurven zu fast der gleichen Grenze der Dissoziation verlaufen, da die ersten Anregungsstufen von J und Tl sehr nahe gleich sind. Dem entspricht der Befund Butkows, daß im Spektrum noch ein Gebiet kontinuierlicher Absorption bei 3000 Å liegt, das dann wohl einer Abstoßungskurve zuzuschreiben wäre. Dieser vermutliche Verlauf des Terms ist in Fig. 2b gestrichelt eingetragen.

Wie weit die Alkalihalogenidbanden Fluktuationen im Bereich eines wahren Kontinuums oder sehr eng liegender Quantenzustände darstellen, könnten erst Aufnahmen mit großer Dispersion entscheiden.

IV. Weitere Beispiele. Bei dem Aufsuchen weiterer Beispiele ist also unsere Erwartung die, daß die diffusen Banden dieses Typus stets auftreten, wenn ein fest gebundener Molekülzustand mit einem anderen kombiniert, der entweder gar kein oder nur ein sehr flaches Potentialminimum hat (das z. B. durch Polarisationskräfte oder im Falle angeregter Atome durch Dipolkräfte zustande kommen könnte*). Eine notwendige Voraussetzung ist natürlich noch das hinreichend häufige Vorkommen höherer Schwingungsquanten des fest gebundenen Zustandes.

Ein dem TlJ sehr ähnliches Beispiel von J. Franck und dem Verfasser bilden diffuse Bandenreihen, die in den Absorptionsspektren von AgJ- und AgBr-Dampf bei sehr hohen Temperaturen gefunden wurden**. Fig. 4 gibt eine Reproduktion dieser Banden des AgJ***, Tabelle 1 die ungefähren Wellenlängen (die Absolutwerte sind sehr ungenau, da genügende Normalen auf der Platte fehlen). Die Frequenzdifferenzen (Fig. 5, ausgezogene Kurve) zeigen das gleiche typische Verhalten wie

* Vgl. z. B. R. Eisenschitz und F. London, ZS. f. Phys. **60**, 491, 1930.

** Bisher nicht publizierte Ergebnisse, anschließend an die Arbeiten: J. Franck und H. Kuhn, ZS. f. Phys. **43**, 164, 1927; **44**, 607, 1927.

*** Diese Banden sind nicht etwa mit den l. c. mitgeteilten Kantenspektren identisch, die viel kurzwelliger liegen und bei viel niedrigeren Temperaturen und Drucken beobachtet wurden.

im TlJ. Auch hier sind die Grundschwingungsquanten aus Fluoreszenzversuchen* sicher bekannt und als gestrichelte Kurve eingetragen. In AgBr sind die Aufnahmen nicht so günstig und daher die Meßresultate nicht wiedergegeben. Qualitativ zeigen sie die gleichen Erscheinungen.

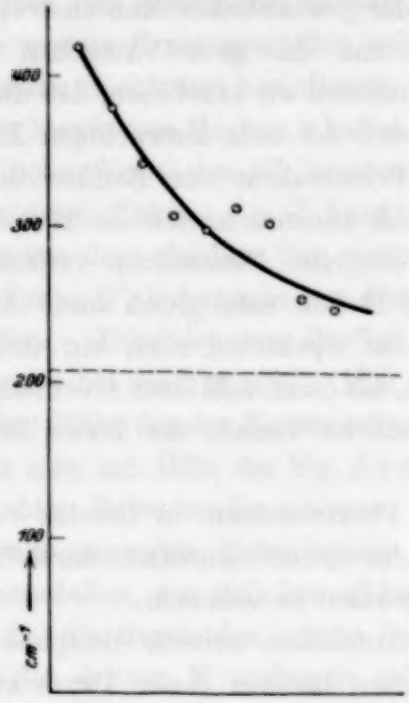


Fig. 4.

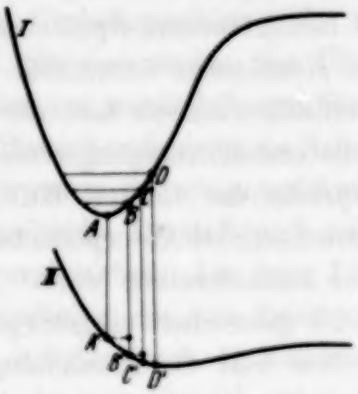


Fig. 5.

Die Annahme eines locker gebundenen Zustandes braucht, ebenso wie bei TlJ, auch bei AgBr und AgJ nicht ad hoc gemacht zu werden. Schon früher wurden J. Franck und der Verfasser (l. c.) dazu geführt, das Kontinuum der AgJ-Absorption bei 3170 Å dem Übergang zu einem locker

Tabelle 1. Diffuse AgJ-Banden.

λ	ν	$\Delta\nu$
4350	22 989	
		416
4430	22 573	
		375
4505	22 198	
		340
4575	21 858	
		306
4640	21 552	
		298
4705	21 254	
		312
4775	20 942	
		302
4845	20 640	
		253
4905	20 387	
		246
4965	20 141	

* J. Franck und H. Kuhn, l. c.

gebundenen Zustand und damit verbundener Dissoziation in ein normales Silberatom und ein metastabiles Halogenatom zuzuschreiben. Die jetzt von Brice* durchgeführte Analyse des AgCl-Kantenspektrums macht allerdings eine andere Zuordnung wahrscheinlicher, so daß man das Kontinuum bei 3170 Å der Trennung in ein metastabil angeregtes Ag-Atom und ein metastabiles Halogenatom zuschreiben müßte und das erst bei viel höheren Drucken auftretende Maximum bei 4000 Å der Trennung in ein metastabiles Ag- und ein normales J-Atom**. Die Einzelheiten dieser Deutung sind für den vorliegenden Zweck belanglos, jedenfalls weist auch die Kantenanalyse des AgCl-Spektrums auf das Vorhandensein sehr locker gebundener Zustände in den Silberhalogeniden hin.

In den Absorptionsspektren der Alkalihalogenide wird man erwarten müssen, daß die von Sommermeyer beobachteten Bandenzüge bei weiterer Verfolgung nach kurzen Wellen hin*** ebenfalls die Erscheinung der Divergenz zeigen sollten. Daß sie in dem von ihm untersuchten Gebiet noch keine erhebliche Rolle spielt, ist aus der langsamen Abnahme der Frequenzdifferenzen erkenntlich. Seine Schlüsse auf die Größe der Grundschwingungsquanten bleiben daher im wesentlichen erhalten, während die Abschätzung der Dissoziationswärme aus der kurzwelligen Grenze um einige Kalorien zu niedrig sein wird.

Als Gegenstück zu den bisher besprochenen Banden gibt es einen zweiten Typus, der dadurch zustande kommt, daß der Normalzustand locker und der angeregte Zustand fest gebunden ist (Fig. 5), der sich also von dem bisher betrachteten durch Vertauschung der Kurven I und II unterscheidet. Genau entsprechend werden wir hier (hinreichende Besetzung der Oszillationszustände der Kurve I vorausgesetzt) eine Reihe von Banden erwarten, die nach langen Wellen hin divergiert und nach kurzen Wellen hin asymptotisch in die $\Delta\nu$-Kurve der Schwingungsquanten des angeregten Zustandes (I) übergeht.

Das Vorliegen derartig verlaufender Potentialkurven werden wir von vornherein beim Hg_2-Molekül erwarten. Wir wissen hier, daß der Normalzustand eine Dissoziationswärme von etwa 1,5 kcal**** und ein Grund-

---

* B. A. Brice, Phys. Rev. **35**, 960, 1930.

** Der Schluß auf das Vorliegen einer Atombindung bleibt auch bei der veränderten Zuordnung erhalten.

*** Von Herrn G. H. Visser wurde mir freundlicherweise mitgeteilt, daß sich unter geeigneten Bedingungen die Banden tatsächlich weiter nach Violett hin verfolgen lassen.

**** J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **4**, 89, 1921; E. Koernicke, ebenda **33**, 219, 1925.

schwingungsquant von etwa 20 cm^{-1}* hat, also einen Wert von $k = 80000$, ähnlich dem des angeregten Zustandes im TlJ. Die erwartete Erscheinung findet sich genau in den von Steubing gefundenen Fluoreszenzbanden zwischen 2300 und 2000 Å. Ihre Frequenzabstände sind nach den Messungen von Mrozowski** in Fig. 6 aufgetragen. Die Abstände sinken von dem Anfangswert von 590 cm^{-1} sehr schnell auf die Größenordnung von 100 cm^{-1}, die wir als Schwingungsquant für den angeregten Zustand des Hg_2-Moleküls aus anderen Quecksilberspektren erwarten. Es zeigt sich deutlich die

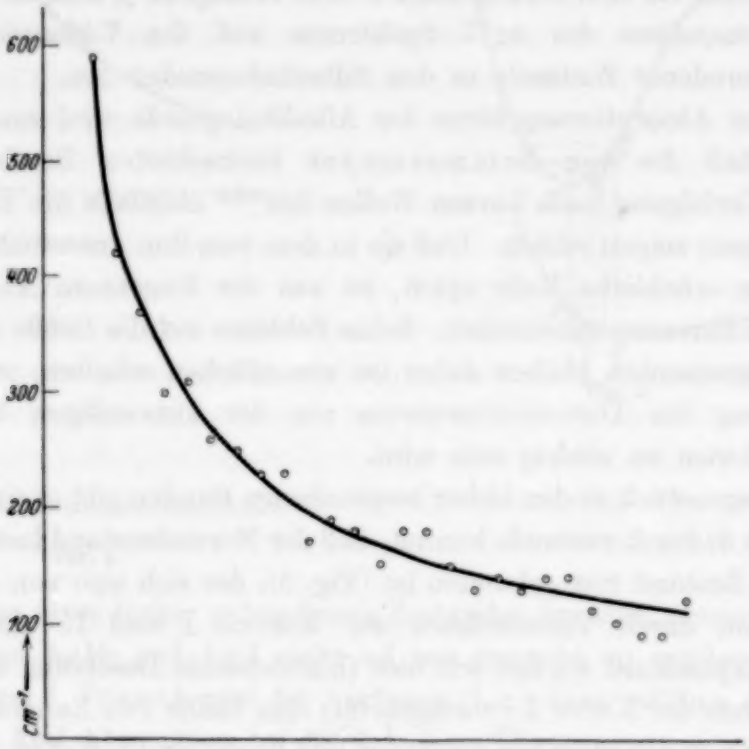


Fig. 6.

schroffe Divergenz nach langen Wellen hin bis zu einem $\Delta\nu$ von 590 cm^{-1}, das keinesfalls als Schwingungsquant eines so schweren Moleküls gedeutet werden könnte.

Hiermit fällt zugleich eines der wichtigsten Argumente, die Mrozowski für den von ihm behaupteten Wert einer Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls von 17 kcal anführt. Die Extrapolation der Kurve (Fig. 7) als Kurve von Schwingungsquanten führt naturgemäß wegen der Mitberücksichtigung des anfangs viel zu schroffen Abfalls zu einer viel zu nahe

* H. Kuhn, Naturwissenschaften **16**, 352, 1928.
** S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **50**, 657, 1928; **55**, 338, 1929.

gelegenen Konvergenz bei etwa 2000 Å („Pseudokonvergenz"), die tatsächlich mit der von Franck und Grotrian angenommenen kleinen Dissoziationswärme in Widerspruch stehen würde, da der nächstniedrige Anregungszustand des Hg-Atoms um etwa 0,7 Volt tiefer liegt. Nach der vorliegenden Deutung fällt diese Schwierigkeit vollständig fort. Eine sichere Extrapolation läßt die Kurve zwar nicht zu, doch erscheint die theoretisch zu erwartende Konvergenz bei etwa 1800 Å durchaus plausibel, so daß der Anfangszustand der Steubingschen Fluoreszenzbande zweifellos dem $2\,^1P$-Term des Atoms zuzuordnen ist. Da der von Mrozowski angenommene Wert für die Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls in die Literatur überzugehen scheint*, soll hier besonders darauf hingewiesen werden, daß er nicht nur aus spektroskopischen Gründen kaum diskutierbar ist (siehe auch weiter unten), sondern daß die Berechnung des Dissoziationsgrades** nach der Formel von Gibson und Heitler*** eindeutig zeigt, daß eine Dissoziationswärme von mehr als 5 kcal zu einer Molekülkonzentration führen würde, die mit den bekannten Werten von c_p/c_v und Dampfdichte völlig unvereinbar ist****. Ein Wert von 10 kcal würde z. B. beim Siedepunkt schon fast vollständige Molekülbildung bedeuten. Mindestens der Größenordnung nach muß daher der Franck-Grotriansche Wert als richtig angesehen werden†.

Ein weiteres Beispiel liefern die Absorptionsbanden des Quecksilbers zwischen 2340 und 2297 Å, in denen es Lord Rayleigh†† gelang, eine Kantenstruktur zu finden. Obwohl eine vollständige Kantenanalyse nicht durchgeführt ist, läßt sich doch mit ziemlicher Deutlichkeit aus dem Spektrum erkennen†††, daß es sich um die Kombination des Grundzustandes mit

---

* Vgl. z. B. W. Finkelnburg, Phys. ZS. **31**, 1, 1930, wo das zweifellos unrichtige Termschema von Mrozowski wiedergegeben wird.

** Die Resultate dieser Rechnung wurden mir freundlicherweise von Herrn Wolfsohn, Berlin-Dahlem, zur Verfügung gestellt.

*** G. E. Gibson und W. Heitler, ZS. f. Phys. **49**, 465, 1928.

**** Vgl. auch P. Ladenburg und G. Wolfsohn, ZS. f. Phys., im Erscheinen.

† Anmerkung bei der Korrektur: Zu entsprechenden Fehlschlüssen wurden Jablonski, Kapuscinski und Mrozowski für die Dissoziationswärmen von Zn_2 und Cd_2 geführt. In der inzwischen erschienenen Arbeit von S. Mrozowski (ZS. d. Phys. **62**, 314, 1930, siehe dort auch weitere Literatur) ist die Erscheinung der „Pseudokonvergenz" bei den Zn_2-Banden als Durchbiegung der Kurve in Fig. 3 erkennbar und wird noch deutlicher, wenn die $\Delta\nu$-Werte in äquidistanten Abszissenabständen aufgetragen werden. Die von Mrozowski angegebenen Termanordnungen der Zn_2- und Cd_2-Banden werden damit ebenfalls hinfällig.

†† Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **116**, 702, 1927.

††† H. Kuhn, l. c.

dem Schwingungsquant 20 cm^{-1} mit einem angeregten Zustand mit einem vermutlichen Schwingungsquant von 80 bis 100 cm^{-1} handelt. Daß das Potentialminimum des Grundzustandes einen größeren Kernabstand hat, ersieht man aus der Abschattierung der Banden nach kurzen Wellen hin*. Es liegen also die Bedingungen der Fig. 6 vor, und tatsächlich gehen die diskreten Banden nach kurzen Wellen hin in eine anscheinend kontinuierliche Intensitätsfluktuation über, deren Bandenabstände und Bandenbreiten nach langen Wellen hin zunehmen. Die Erscheinung wird von Lord Rayleigh ausdrücklich als auffällig und nicht verständlich erwähnt**. Ein Vergleich mit den Fluoreszenzbanden zeigt, daß die angeregten Zustände in beiden Fällen nicht identisch sein können. Es müssen also im Hg_2-Molekül wenigstens zwei zu dem Atomzustand $2\,^1P$ gehörende Molekülzustände existieren.

Auch die bei längeren Wellen liegenden diffusen Absorptions- und Emissionsbanden des Quecksilbers sind offenbar in der hier beschriebenen Art zu deuten. Trägt man ihre Frequenzdifferenzen nicht, wie es Lord Rayleigh tut, als Funktion der Wellenzahlen, sondern äquidistant auf, so ist am langwelligen Ende die Erscheinung der Divergenz zu erkennen. Auch hier wäre die größte auftretende Frequenzdifferenz von 250 cm^{-1} als Schwingungsquant eines so schweren Moleküls höchst unwahrscheinlich.

Als sehr deutliches Beispiel soll schließlich noch die diffuse Bandenreihe erwähnt werden, die Oldenberg*** als langwelligen Ausläufer des Mac Lennan-Spektrums im Joddampf gefunden hat. Die Frequenzdifferenzen sind nach den Messungen Oldenbergs in Fig. 7 aufgetragen. Die Figur zeigt das charakteristische Auseinanderlaufen der Banden nach langen Wellen bis zu einem Wert, der weit über einem für ein J_2-Molekül möglichen Schwingungsquant liegt. Man kann daraus auf die Kombination eines fest gebundenen Zustandes mit einem Schwingungsquant von etwa 220 cm^{-1} mit einem darunter liegenden schließen, der entweder gar kein oder nur ein flaches Potentialminimum hat (Fig. 5). Einen angeregten Zustand mit etwa diesem Schwingungsquant finden auch H. Sponer und W. Watson**** als Endzustand des Absorptionssystems bei 1750 Å. Ob der untere Zustand zu normalen Jodatomen oder zu einem normalen und einem metastabil angeregten Atom gehört, läßt sich wegen der Kompliziertheit des Jod-

* Lord Rayleigh gibt in seiner Arbeit an, die Banden seien nach Rot abschattiert. Daß es sich dabei um ein Versehen handelt, etwa eine Verwechslung von Absorption und Plattenschwärzung, zeigt eindeutig der Vergleich der Reproduktion mit dem Text.

** Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **116**, 702, 1927.

*** O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **18**, 3, 1923.

**** H. Sponer und W. Watsan, ZS. f. Phys. **56**, 184, 1929.

molekülspektrums nicht sicher sagen. Ebenso kann noch nicht entschieden werden, wieweit der übrige Teil der diffusen Jodfluoreszenzbanden auf die beschriebene Weise zu erklären ist oder wie weit sie durch Prädissoziationserscheinungen gedeutet werden müssen. Das Auftreten verhältnismäßig langer, einfacher Bandenzüge spricht jedenfalls mehr dafür, daß der hier behandelte Fall von Intensitätsfluktuationen vorliegt.

V. Schlußbemerkung. Zu erwähnen ist schließlich noch, daß die im Vorangehenden gegebene Deutung von Intensitätsfluktuationen, die auch in einem wahren Kontinuum auftreten, nichts mit der Deutung zu tun hat,

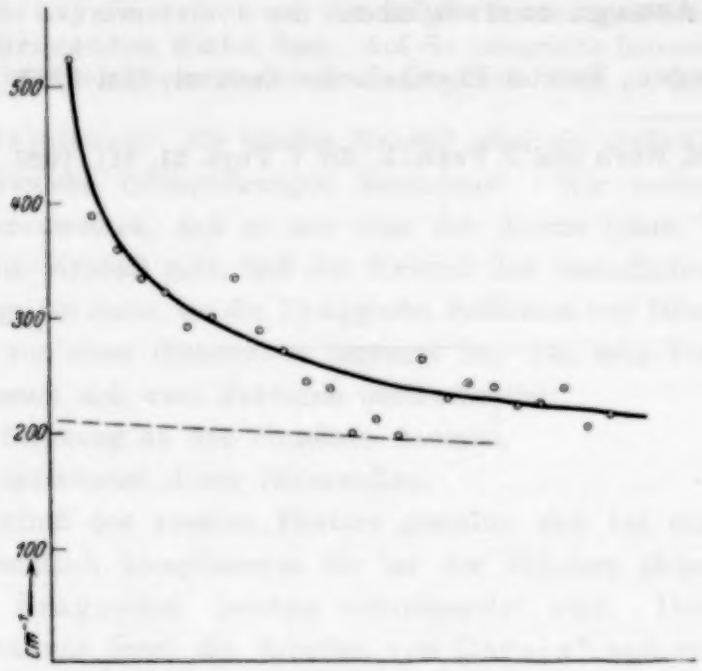


Fig. 7.

die Condon* für die viel feinere Struktur der Quecksilberbande λ 2476 vorgeschlagen hat. Ob die von ihm angenommene Interferenzerscheinung zweier ψ-Funktionen praktisch beobachtbar ist, erscheint aus verschiedenen Gründen (Wirkung der Molekülrotation) zweifelhaft.

Im Vorangehenden sind die Spektren behandelt worden, die bei der Kombination eines fest gebundenen Molekülzustandes mit einem Zustand lockerer Bindung auftreten. Es ergab sich, daß das Franck-Condonsche Prinzip infolge der Flachheit der einen Potentialkurve hier zu besonders scharfen Aussagen führt und das Auftreten von Intensitätsfluktuationen hervorruft. Ähnlich scharfe Aussagen sollte es daher auch für die Kombination zweier sehr flacher Potentialkurven ergeben. Es würde hier geradezu

* E. U. Condon, l. c.

als Auswahlregel für Oszillationsübergänge wirken und zu dem Extremfall eines Gruppenspektrums führen. Auch bei der Kombination nichtgequantelter Molekülzustände, wie sie zwei Atome im Augenblick ihres elastischen Zusammenstoßes darstellen*, könnten unter Umständen ziemlich schmale Banden auftreten. Es hat den Anschein, daß man unter derartigen Gesichtspunkten zu einem besseren Verständnis der Banden kommt, die sich häufig an starke Absorptions- und Emissionslinien von Atomen anschließen (Quecksilber-Edelgasbanden, verschiedene Banden in Hg_2, K_2 u. a.). Allerdings ist hier noch weiteres experimentelles Material notwendig, um sichere Aussagen zu ermöglichen.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, Mai 1930.

* Vgl. M. Born und J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1920.

Die Reflexion von Röntgenstrahlen an absorbierenden idealen Kristallen.

Von **J. A. Prins** in Groningen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Mai 1930.)

Der Einfluß der Absorption in der Darwin-Ewaldschen („dynamischen") Theorie der Röntgenstrahlenreflexion an idealen Kristallen wird theoretisch untersucht. Es ergibt sich für das Bild einer Spektrallinie eine Intensitätsverteilung, die asymmetrisch um den für die Brechung in bekannter Weise korrigierten Braggschen Winkel liegt. Auf die integrierte Intensität der Linie hat die Absorption einen merklichen, wenn auch nicht großen Einfluß.

§ 1. Einleitung. Als idealer Kristall wird ein einheitliches Gitter ohne irgendwelche Gitterstörungen bezeichnet. Wir wollen außerdem vorläufig voraussetzen, daß es nur eine Art Atome (ohne Temperaturbewegung) im Kristall gibt, daß der Kristall den unendlichen Halbraum erfüllt und an der Seite, wo die Braggsche Reflexion von Röntgenstrahlen stattfindet, von einer Gitterebene begrenzt ist. Bei dem Vorgang dieser Reflexion lassen sich zwei Faktoren unterscheiden:

1. Die Streuung an den einzelnen Atomen,
2. Die Interferenz dieser Streuwellen.

Der Einfluß des zweiten Faktors gestaltet sich bei einem idealen Kristall wesentlich komplizierter als bei der üblichen elementaren Ableitung des Braggschen Gesetzes vorausgesetzt wird. Doch ist dieser Teil des Problems durch die Arbeiten von Darwin* und von Ewald** vollständig erledigt. Dagegen meine ich, daß sich heute auf den ersten Faktor etwas tiefer eingehen läßt als bei diesen Autoren geschehen ist. Hierdurch lassen sich auch ihre Endergebnisse, namentlich in Hinsicht auf den Einfluß der Absorption, etwas vervollständigen. Obwohl die Behandlungsweise von Ewald etwas allgemeiner ist als die von Darwin, ist doch diese letzte durchweg dem Folgenden zugrunde gelegt, weil sie einerseits zur Gewinnung der wesentlichen Ergebnisse ausreicht, andererseits ohne spezifische Vorkenntnisse leichter zu verstehen sein dürfte. Alle benötigten Rechnungen sind im Anhang zusammengestellt. Um das Verständnis zu erleichtern, möge erst noch einmal der Fall ohne Absorption kurz besprochen werden:

---

* C. G. Darwin, Phil. Mag. **27**, 675, 1914.

** P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **54**, 519, 1918; siehe auch Handb. d. Phys. (Geiger und Scheel) XIV, 244ff.

Wenn eine ebene Welle der Wellenlänge λ unter einem Glanzwinkel φ auf einen idealen, nicht absorbierenden Kristall fällt, entsteht in dessen Innerem neben der eindringenden eine reflektierte Welle, die unter Umständen, nämlich in der Nachbarschaft einer „Braggschen Reflexion", ebenso stark werden kann wie die erste. Deshalb muß nicht nur berücksichtigt werden, daß die eindringende Welle bei jeder Gitterebene einen Beitrag zur reflektierten Welle liefert, sondern ebensogut, daß der umgekehrte Vorgang stattfindet. Dieses Wechselspiel der zwei Wellen wird nun bei Darwin ausgedrückt durch simultane Differenzengleichungen für die beiden Amplituden A_r bzw. B_r der eindringenden bzw. reflektierten Welle, wobei als Laufzahl die Nummer der Gitterebene (von der Oberfläche an gerechnet) auftritt. Die Lösung* der Gleichungen ergibt unmittelbar einen Ausdruck für das Verhältnis der Amplituden an der Oberfläche, B_0/A_0, und zwar (weil auch die Phasenbeziehungen darin ihren Ausdruck finden) als komplexe Größe. Um das Reflexionsvermögen R, d. h. das Verhältnis der Intensität der reflektierten bzw. einfallenden Welle zu finden, muß die Norm (d. h. das Quadrat des Moduls) der obigen komplexen Größe gebildet werden. Das Endergebnis** lautet in etwas von Darwin abweichender Bezeichnungsweise:

$$R = \left|\frac{B_0}{A_0}\right|^2 = \left|\frac{a}{\sin\varphi_0\cos\varphi_0\,\Delta\varphi - \alpha + \sqrt{(\sin\varphi_0\cos\varphi_0\,\Delta\varphi - \alpha)^2 - a^2}}\right|^2. \quad (1)$$

Die Bedeutung der Größen α, a, $\Delta\varphi$, φ_0 ist folgende: α ist der Unterschied des Brechungsindex n gegen Eins, d. h. $n = 1 - \alpha$; a ist eine Größe, welche sich zu α verhält wie die Amplitude der von einem Atom unter dem Beugungswinkel 2φ gestreuten (kohärenten) Strahlung zu der unter dem Winkel Null gestreuten Strahlung. Es läßt sich übrigens schreiben:

$$a = PG\alpha. \quad (2)$$

Hierin trägt der Faktor P dem Einfluß der Polarisation Rechnung; ist die Schwingungsrichtung des Primärstrahls senkrecht auf der Ebene der beiden Strahlen, so ist $P = 1$; liegt sie in dieser Ebene, so ist $P = \cos 2\varphi$; für andere Fälle siehe weiter unten. Der zweite Faktor G setzt den Einfluß der Wegunterschiede innerhalb des Atoms in Rechnung; er bedeutet den üblichen, in den „F-Kurven" dargestellten*** „Atomfaktor" dividiert durch die Gesamtzahl der Elektronen pro Atom und fällt von dem Wert

* Siehe den Anhang dieser Abhandlung.

** l. c. S. 679, Formel (5); hierin ist für diesen Fall $h = 0$ zu setzen. Siehe auch den Anhang dieser Abhandlung.

*** Siehe z. B. W. L. Bragg und J. West, ZS. f. Krist. **69**, 134, 1929.

Eins bei kleinen Beugungswinkeln mit wachsendem Winkel ab. Schließlich bedeutet in Formel (1) die Größe $\Delta\varphi$ den Unterschied des Glanzwinkels φ mit einem Glanzwinkel φ_0, welcher der Braggschen Beziehung ohne irgendwelche Korrektion genügt, d. h.

$$n\lambda = 2d\sin\varphi_0, \tag{3}$$

n ist die Ordnung der Reflexion, d die zur betrachteten Gitterebene gehörige Gitterkonstante.

Man sieht unmittelbar ein, daß R außer für kleine Werte von $\Delta\varphi$ sehr klein ist. Bei genauerem Zusehen ergibt die Formel (1), daß die Verteilung von R nicht symmetrisch um φ_0 liegt, sondern um einen anderen „für die Brechung korrigierten Braggschen Winkel" φ_1, definiert durch

$$\varphi_1 - \varphi_0 = \alpha/\sin\varphi_0\cos\varphi_0. \tag{4}$$

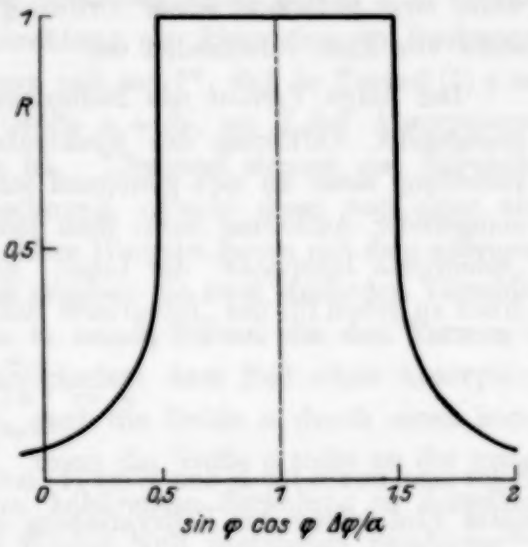


Fig. 1. Reflexionsvermögen eines nicht absorbierenden idealen Kristalls.

Dieses Ergebnis gilt übrigens auch für einen „Mosaikkristall" und läßt sich allgemein durch eine elementare Betrachtung über die Brechung gewinnen. Als für den idealen Kristall spezifische Eigenschaft ergibt die Formel (1) jedoch weiter, daß symmetrisch um φ_1 herum ein Gebiet totaler Reflexion liegt, dessen Winkelbreite nach jeder Seite $a/\sin\varphi_0\cos\varphi_0$ beträgt. Dieses Ergebnis kommt dadurch zustande, daß innerhalb dieses Gebietes die Quadratwurzel im Nenner rein imaginär ist, wodurch die Norm des Nenners einfach a^2 wird.

In Fig. 1 ist R als Funktion von $\sin\varphi_0\cos\varphi_0\Delta\varphi/\alpha$ nach (1) dargestellt*, wobei für $a/\alpha = PG$ der Wert 0,5 genommen wurde. Wie man sieht, reicht das Gebiet totaler Reflexion nicht bis an φ_0 heran; dies gilt allgemein, weil immer $a/\alpha < 1$ ist.

Die Formel (1) genügt nicht mehr, wenn die Schwingungsrichtung des Primärstrahls einen Winkel ϑ mit der Ebene der beiden Strahlen bildet. Doch läßt sich dieser Fall durch Zerlegung der Schwingung in zwei Komponenten mit den Amplituden $A_0\sin\vartheta$ und $A_0\cos\vartheta$ auf den

* In der Figur ist $\sin\varphi\cos\varphi$ anstatt $\sin\varphi_0\cos\varphi_0$ geschrieben.

vorhergehenden zurückführen. Mittelung über ϑ ergibt dann folgenden Ausdruck für den Fall eines unpolarisierten Primärstrahls:

$$R = \frac{1}{2}\left|\frac{G\alpha}{\sin\varphi_0\cos\varphi_0\,\Delta\varphi - \alpha + \sqrt{(\sin\varphi_0\cos\varphi_0\,\Delta\varphi-\alpha)^2 - G^2\alpha^2}}\right| + \frac{1}{2}\left|\frac{G\alpha\cos 2\varphi_0}{\sin\varphi_0\cos\varphi_0\,\Delta\varphi - \alpha + \sqrt{(\sin\varphi_0\cos\varphi_0\,\Delta\varphi-\alpha)^2 - G^2\alpha^2\cos^2 2\varphi_0}}\right|^2 . \quad (5)$$

Wie man sieht, erfordert die genaue Darstellung von (5) eine Superposition von zwei ungleich breiten Kurven von der Form der in Fig. 1 dargestellten. Doch wird der Unterschied mit Fig. 1 nicht sehr groß sein, wenn eine Reflexion erster Ordnung vorliegt, weil dann $\cos 2\varphi_0$ nicht stark von Eins verschieden ist.

Der obige Verlauf des Reflexionsvermögens wird sich natürlich bei genügender Auflösung des Spektralapparats genau in der Intensitätsverteilung einer an sich genügend scharfen Spektrallinie abspiegeln. Bei mangelnder Auflösung kann man jedoch oft nicht mehr messen als die „integrierte Intensität" der Linie. Es ist deshalb erwünscht, einen Ausdruck zu geben für das „integrierte Reflexionsvermögen" J, definiert durch:

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} d(\Delta\varphi)\, R.$$

Setzt man hierin für R den Wert (1) ein, so ergibt eine elementare Rechnung unter Einführung der Hilfsvariablen $x = (\sin\varphi_0\cos\varphi_0\Delta\varphi - \alpha)/a$:

$$J = \frac{a}{\sin\varphi_0\cos\varphi_0}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dx}{|x+\sqrt{x^2-1}|^2} = \frac{8}{3}\frac{a}{\sin\varphi_0\cos\varphi_0}. \quad (6)$$

Wenn bei der Integration nur das Gebiet totaler Reflexion ($-1 < x < +1$) berücksichtigt wird, ergibt sich für den Zahlenfaktor der Wert 2 anstatt $^8/_3$, d. h. dieses Gebiet trägt 75% zum Ganzen bei.

Für den Fall eines unpolarisierten Primärstrahls ergibt sich ebenso leicht aus (5) und (6):

$$J = \frac{8}{3}\frac{1+|\cos 2\varphi_0|}{2}\frac{G\alpha}{\sin\varphi_0\cos\varphi_0}. \quad (7)$$

Die Bedeutung der Größe J ist einfach diese, daß die Intensität so groß ist, als ob die Reflexion über ein Winkelgebiet der Größe J total wäre.

§ 2. Einfluß der Absorption. Die in § 1 zusammengestellten Ergebnisse gehen alle auf Darwin zurück. Dieser hat auch versucht, die

Formel (1) durch Berücksichtigung der Absorption zu erweitern*. Hierzu setzt er an, daß beim Passieren einer Gitterebene jeweils ein bestimmter Bruchteil der Strahlung verlorengeht, ohne daß übrigens dies in irgendeine Beziehung zu der Streuung gebracht wird. Es scheint mir, daß diese Vorstellung nicht den heutigen Ansichten entspricht, und wir werden sie durch eine andere ersetzen. Diese besteht darin, daß die vom Atom ausgehende kohärente Streuwelle eine Phasenverschiebung gegen die Primärwelle zeigt, welche so zu wählen ist, daß die Streuwelle die durchgehende Primärwelle durch Interferenz gerade in dem Maße schwächt, wie es der Wert des Absorptionskoeffizienten erfordert. Hierbei sind alle Prozesse, welche nicht zu kohärenter Strahlung Anlaß geben, z. B. sowohl Photoeffekt als inkohärente Streustrahlung als Absorption in Rechnung zu setzen. Diese Annahme bringt nun mit sich**, daß in Formel (1) α zu ersetzen ist durch eine komplexe Größe $\alpha + \beta i$, wo β der Absorptionskoeffizient auf einer Strecke $\lambda/4\pi$ ist. Übrigens stimmt das Ergebnis der von Darwin ausgeführten Rechnung, obwohl diese von einer abweichenden Vorstellung ausgeht, in dieser Hinsicht genau mit dem unsrigen überein. In anderer Hinsicht jedoch ergeben die zwei Methoden Verschiedenes. Während nämlich Darwin in seiner Formel die den Termen a und a^2 entsprechenden Größen unverändert dem Fall ohne Absorption entnimmt, ist es für uns angezeigt, auch die Größe a durch einen komplexen Wert $a + bi$ zu ersetzen***. Denn die Größe a steht zu der unter dem Beugungswinkel 2φ gestreuten kohärenten Strahlung in derselben Beziehung wie α zu der unter dem Winkel Null gestreuten Strahlung**.

Es bleibt noch die Frage zu entscheiden, ob die seitlich gestreute Strahlung auch genau dieselbe Phasenverschiebung erleidet wie die unter dem Winkel Null gestreute Strahlung, d. h. ob $\operatorname{arc\,tg}\, b/a = \operatorname{arc\,tg}\, \beta/\alpha$ oder nicht. Hierüber hat auch die Quantenmechanik bisher noch keine endgültigen Aussagen gemacht, und wir können vorläufig nicht besser tun, als zwei ziemlich naheliegende Möglichkeiten ins Auge zu fassen: diese schließen sich an die beiden in einer vorhergehenden Arbeit**** von Coster,

---

* C. G. Darwin, l. c. S. 679, Formel (5); jetzt ist nicht mehr $h = 0$ zu setzen.

** Siehe den Anhang.

*** Anmerkung bei der Korrektur: Erst später sah ich, daß schon I. Waller (Dissertation Upsala 1925) einen Ansatz gemacht hat, der dem unsrigen in Formel (8) dargestellten teilweise ähnlich ist, aber insoweit beschränkter ist, daß er für einfache Kristalle $G = 1$ setzt.

**** D. Coster, K. S. Knol und J. A. Prins, ZS. f. Phys. **63**, 345, 1930.

Knol und Prins in § 1 bzw. § 4 gegebenen Behandlungsweisen des Reflexionsvermögens der 111-Flächen der Zinkblende unmittelbar an:

Hypothese I. Die Phasenverschiebung der kohärenten Streustrahlung ist in allen Richtungen gleich groß, und zwar wird gesetzt

$$a + bi = PG(\alpha + \beta i), \tag{8}$$

wo P und G dieselbe Bedeutung haben wie im vorhergehenden [Formel (2)].

Hypothese II. Jede Elektronenschale für sich wird behandelt wie bei der vorigen Hypothese. Der Unterschied kommt dadurch zustande, daß die G-Faktoren* der verschiedenen Schalen infolge deren verschiedenen Dimensionen sich voneinander unterscheiden.

Oft wird eine Zerlegung in K-Elektronen (Index K) und Rest (Index R) genügen. Infolge der geringen Abmessungen der K-Schale ist $G_K = 1$ konstant, und es läßt sich also schreiben:

$$a + bi = P(\alpha_K + \beta_K i) + PG_R(\alpha_R + \beta_R i). \tag{9}$$

Wenn die benutzte Wellenlänge ein wenig unterhalb der K-Absorptionskante, aber nicht zu nahe daran liegt, kann man ohne großen Fehler

$$\beta_K + G_R\beta_R = \beta \text{ und } \alpha_K + G_R\alpha_R = G\alpha$$

setzen, weil in der ersten Summe der erste Term und in der zweiten der zweite überwiegt. Dann reduziert sich (9) auf die einfachere Gestalt:

$$a + bi = P(G\alpha + \beta i). \tag{10}$$

Es sind nun einfach die obigen Werte (8) und (10) [oder (9)] einzusetzen in folgende Formel, die, wie gesagt, die sinngemäße Erweiterung** von (1) darstellt:

$$R = \left| \frac{a + bi}{\sin\varphi_0 \cos\varphi_0 \Delta\varphi - \alpha - \beta i + \sqrt{(\sin\varphi_0 \cos\varphi_0 \Delta\varphi - \alpha - \beta i)^2 - (a + bi)^2}} \right|^2. \tag{11}$$

In den Fig. 2 und 3 ist diese Funktion R nach (11) graphisch dargestellt***, einmal bei Zugrundelegung der Hypothese I [Formel (8)]

* Durch die G-Faktoren sollen hier nur die rein geometrischen Wegunterschiede innerhalb der Schalen in Rechnung gesetzt werden. Ihre Bedeutung schließt sich also der in § 1 dieser Abhandlung gegebenen unmittelbar an und ist nicht zu erweitern in dem Sinne, wie in § 4 der eben genannten Arbeit von Coster, Knol und Prins für die F-Faktoren gemacht ist.

** Siehe für die strenge Begründung den Anhang.

*** In den Figuren steht wieder sin φ cos φ für sin φ_0 cos φ_0.

und einmal nach Hypothese II [Formel (10)]. Es wurde $\beta/\alpha = 0{,}1$*, $P = 1$, $G = 0{,}5$ gesetzt.

Für den Fall eines unpolarisierten Primärstrahls ist noch, genau wie im Falle ohne Absorption aus (5) ersichtlich ist, eine geringe Modifikation von (11) vorzunehmen. Doch werden die Fig. 2 und 3, auch wenn der Primärstrahl unpolarisiert ist, den Sachverhalt für eine Reflexion erster

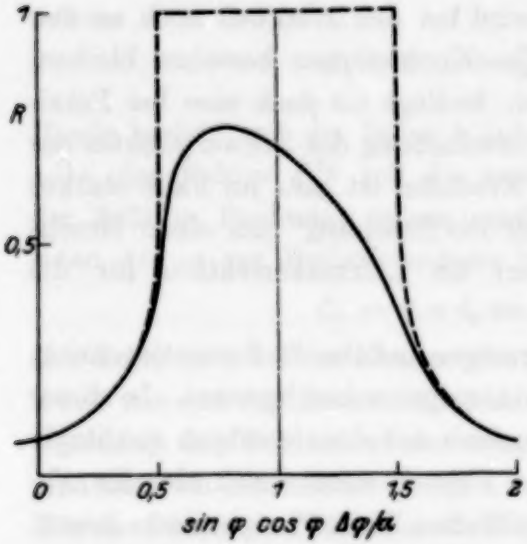


Fig. 2. Reflexionsvermögen eines absorbierenden idealen Kristalls nach Hypothese I.

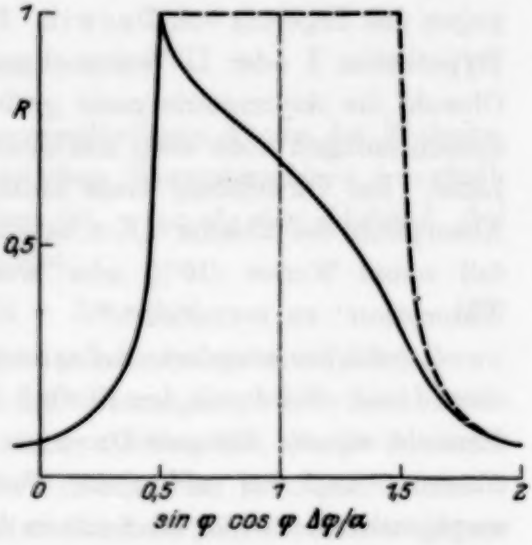


Fig. 3. Reflexionsvermögen eines absorbierenden idealen Kristalls nach Hypothese II.

Ordnung von einer Wellenlänge, die etwas kürzer ist als die K-Kante der Kristallatome, ziemlich gut darstellen.

An Hand dieser Figuren seien einige Betrachtungen angestellt:

A. Die Kurve der Fig. 3 ist der Kurve für die Intensität der gewöhnlichen „Totalreflexion" bei Berücksichtigung der Absorption** nahe verwandt; durch die Substitution $\sin\varphi_0 \cos\varphi_0 \Delta\varphi - \alpha + a \rightarrow \varphi^2$ wird für diesen Fall ($\beta = b$) die Formel (11) mit der Formel für die gewöhnliche Totalreflexion mit Absorption identisch, wenn in dieser $n = 1 - a - bi$ gesetzt wird.

B. Die scharfe Spitze der Kurve von Fig. 3 verdankt ihre Existenz den gemachten idealisierenden Voraussetzungen. In Wirklichkeit wird

---

* Für einfache Kristalle kann sehr wohl β/α doppelt so groß sein. Der Wert 0,1 wurde gewählt, weil dieser ungefähr für die praktisch wichtigeren zusammengesetzten Kristalle (§ 3) Kalkspat (bei der CaK-Kante) und Zinkblende (bei der ZnK-Kante) zutrifft.

** J. A. Prins, Nature **120**, 118, 1927; R. Forster, Die Naturwissensch. **15**, 969, 1922.

sie durch mehrere Ursachen [z. B. Benutzung von (9) statt (10) oder Berücksichtigung der Tatsache, daß $P < 1$ ist für eine der Komponenten] ein wenig abgerundet werden und die Kurve sich also etwas der in Fig. 2 dargestellten nähern. Beiden Kurven gemeinsam ist jedoch eine merkwürdige Eigentümlichkeit, nämlich, daß die Verteilung asymmetrisch um den für die Brechung korrigierten Braggschen Winkel (wofür $\sin \varphi_0 \cos \varphi_0 \, \Delta\varphi/\alpha = 1$ ist) liegt. Dies ist ein wesentlicher Unterschied gegen das Ergebnis von Darwin. Er wird bei den eventuell noch an den Hypothesen I oder II vorzunehmenden Korrektionen bestehen bleiben. Obwohl die Asymmetrie nicht groß ist, bedingt sie doch eine bei Präzisionsmessungen noch eben merkliche Verschiebung des Schwerpunktes der Linie. Bei Verwendung eines idealen Kristalles ist also im Falle starker Absorption die übliche „Korrektion für die Brechung" um einen Bruchteil seines Wertes (10% oder weniger) als „Extrakorrektion für die Absorption" zu vermindern*.

C. Auch das integrierte Reflexionsvermögen und also die Gesamtintensität einer Linie wird durch den Einfluß der Absorption herabgesetzt. In dieser Hinsicht stimmt übrigens Darwins Ergebnis mit dem unsrigen qualitativ überein. Auch bei vollkommen idealem Kristall werden sich also die Absorptionskanten seiner Elemente in der üblichen Weise** registrieren lassen. Doch ist zu bemerken, erstens, daß der Intensitätsverlauf ein wesentlich anderer ist als bei Verwendung des betreffenden Elements in einer absorbierenden Schicht, zweitens, daß der Sprung im Reflexionsvermögen bedeutend kleiner ist als beim Mosaikkristall. Aus den obigen Kurven ergibt sich für das Verhältnis des (integrierten) Reflexionsvermögens an der kurzwelligen Seite der Kante zu dem an der langwelligen Seite etwa 2 : 3, in den höheren Ordnungen wird dies Verhältnis auch beim vollkommen idealen Kristall noch kleiner.

§ 3. Erweiterungen. Wir wollen jetzt die im Anfang des § 1 eingeführten Beschränkungen schrittweise aufheben. Hierzu genügt es bei den meisten, die Bedeutung der Größe $a + bi$ sinngemäß zu erweitern. Diese Größe gibt bis auf einen konstanten Faktor*** an, wie sich die Amplitude

---

* Bei Benutzung eines experimentell bestimmten Wertes für die Brechungskorrektion könnte diese unter Umständen schon die Absorptionskorrektion richtig enthalten (s. § 4).

** Bekanntlich zeigt sich bei photographischer Registrierung des kontinuierlichen Röntgenspektrums ein Sprung in der Schwärzung, wenn eine Absorptionskante eines der im analysierenden Kristall enthaltenen Elemente passiert wird.

*** Siehe den Anhang.

der Streuwelle hinsichtlich Betrag und Phase zu der Amplitude der einfallenden Welle verhält.

Hieraus geht erstens hervor, daß man die Temperaturbewegung in Rechnung setzen kann durch Multiplikation von $a + bi$ in (11) mit dem üblichen Temperaturfaktor (in erster Potenz). Zweitens ist für den Fall eines zusammengesetzten Kristalls $a + bi$ zu ersetzen durch eine entsprechende Größe $A_1 + B_1 i$ für die ganze Einheitszelle, und zwar ist zu setzen:

$$A_1 + B_1 i = \sum_k (a_k + b_k i)\, e^{i\delta_k}. \tag{12}$$

Hierin bezieht sich der Index k auf die verschiedenen Atome der Einheitszelle, der Faktor $e^{i\delta_k}$ soll die geometrischen Wegunterschiede innerhalb der Zelle in Rechnung setzen, und zwar ist, wenn d_k den Abstand des k-ten Atoms zur Reflexionsebene bedeutet:

$$\delta_k = 4\pi d_k \sin\varphi/\lambda = 2\pi n d_k/d. \tag{13}$$

Der Term $(a + bi)^2$ im Nenner von (11) ist jedoch anders zu transformieren. Denn wie aus der theoretischen Ableitung* hervorgeht, stellt diese Größe eigentlich das Produkt zweier verschiedener Größen dar, die proportional sind mit dem Reflexionsvermögen der Zelle „nach oben" bzw. „nach unten". Für das Letzte sind offenbar die Wegunterschiede in (12) mit dem entgegengesetzten Vorzeichen zu nehmen, so daß für diesen Fall zu setzen ist:

$$A_2 + B_2 i = \sum_k (a_k + b_k i)\, e^{-i\delta_k}. \tag{14}$$

Das Reflexionsvermögen des Kristalls nach oben wird also:

$$R_1 = \left| \frac{A_1 + B_1 i}{\sin\varphi_0 \cos\varphi_0 \Delta\varphi - \alpha - \beta i + \sqrt{(\sin\varphi_0 \cos\varphi_0 \Delta\varphi - \alpha - \beta i)^2 - (A_1 + B_1 i)(A_2 + B_2 i)}} \right|^2$$

oder

$$R_1 = \left| \frac{A_1 + B_1 i}{A_2 + B_2 i} \right| \times$$

$$\times \left| \frac{\sqrt{(A_1 + B_1 i)(A_2 + B_2 i)}}{\sin\varphi_0 \cos\varphi_0 \Delta\varphi - \alpha - \beta i + \sqrt{(\sin\varphi_0 \cos\varphi_0 \Delta\varphi - \alpha - \beta i)^2 - (A_1 + B_1 i)(A_2 + B_2 i)}} \right|^2. \tag{15}$$

Das Reflexionsvermögen R_2 nach unten bekommt man durch Vertauschung der Indizes 1 und 2. Es ist in (15) der erste Faktor herausgehoben, um den Rest in dieselbe Gestalt wie (11) zu bringen, wobei jetzt das geometrische Mitttel $\sqrt{(A_1 + B_1 i)(A_2 + B_2 i)}$ die Rolle von $a + bi$ übernimmt. Für das Verhältnis R_1/R_2 ergibt (15):

$$\frac{R_1}{R_2} = \left| \frac{A_1 + B_1 i}{A_2 + B_2 i} \right|^2. \tag{16}$$

Doch ist der durch diese Formeln angedeutete Unterschied zwischen R_1 und R_2 nicht so allgemein vorhanden als man oberflächlich denken sollte. Denn erstens sind, wenn die Absorption zu vernachlässigen ist (d. h. alle $b_k = 0$), $A_1 + B_1 i$ und $A_2 + B_2 i$ konjugiert komplexe Größen Zweitens ist meistens in den Kristallen eine derartige Symmetrie vorhanden, daß zu jedem d_k ein entgegengesetzter zu finden ist. In diesem Falle ist $A_1 + B_1 i = A_2 + B_2 i$ und dies hat, ebenso wie die erste Möglichkeit zur Folge, daß doch $R_1 = R_2$ wird. Um wirklich $R_1 \neq R_2$ zu haben, müssen zwei Faktoren zusammenwirken: erstens muß der Kristall polar sein, zweitens müssen in der Einheitszelle wenigstens zwei verschiedene Atome liegen, für die arc tg b_k/a_k verschieden ist. Dieser Fall liegt z. B. vor bei den 111-Flächen des ZnS*.

Schließlich hat es praktische Bedeutung, die Grenzfläche des Kristalls nicht parallel den reflektierenden Gitterebenen vorauszusetzen, sondern z. B. derart geneigt, daß der reflektierte Strahl streifend austritt. Durch diesen auf B. Davis zurückgehenden Kunstgriff werden bekanntlich die Brechungserscheinungen verstärkt, und zwar ergibt eine elementare Anwendung des Brechungsgesetzes für das Verstärkungsverhältnis den Wert $\frac{1}{2}(1 + \sin\chi/\sin\psi)$, wenn χ der Einfallsglanzwinkel und ψ der Austrittsglanzwinkel ist. Obwohl der Fall eines idealen Kristalls strenggenommen eine mehr komplizierte Rechnung erfordert**, scheint es mir doch sicher, daß diese bei nicht allzu streifendem Austritt wenigstens mit ziemlicher Annäherung dasselbe ergeben wird, d. h., daß auch in diesem Falle einzig und allein die Abszissen der Fig. 2 und 3 im obigen Verhältnis zu vergrößern sind.

§ 4. Vergleich mit dem Experiment. Die experimentelle Prüfung der obigen Aussagen erfordert ein großes Auflösungsvermögen. Die regelrechte Bestimmung der „Liniengestalt", die mit Fig. 2 oder 3 zu vergleichen wäre, wird leider ohne sehr sorgfältige Messungen nicht gelingen. Doch meine ich, schon in der bisherigen Literatur einige Andeutungen zu finden, welche für die Realität der in diesen Figuren dargestellten Gestalt sprechen.

Als erste mögliche Bestätigung möchte ich einige Ergebnisse von Ehrenberg und Mark*** betrachten. Diese haben die Breite einiger Spektrallinien dicht unterhalb und oberhalb der ZnK-Kante bei Reflexion an einem

---

* Siehe die auf S. 481, Anm. **** zitierte Arbeit von D. Coster, K. S. Knol und J. A. Prins.

** Anmerkung bei der Korrektur: Eine strenge Formel für diesen Fall findet sich bei I. Waller, Dissertation Upsala 1925.

*** W. Ehrenberg und H. Mark, ZS. f. Phys. **38**, 129, 1926.

ziemlich idealen ZnS-Kristall gemessen. Wenn die halbe Winkelbreite Δ und der Glanzwinkel φ genannt wird, finden sie folgende ungefähren Werte für $\sin\varphi\cos\varphi\cdot\Delta$:

Linie	$WL\alpha_2$	$WL\alpha_1$	$WL\beta_1$	$WL\beta_3$	$WL\beta_2$
Wellenlänge in X-E. . . .	1484,5	1473,5	1279,2	1259,9	1242,0
$\sin\varphi\cos\varphi\cdot\Delta$	9,5	9,3	5,0	6,0	6,2

Die aus dieser Tabelle ersichtlichen geringeren Breiten unterhalb der Kante (λ 1281,0 X-E.) betrachten die Autoren als Anzeichen einer anomalen Dispersion. Ich glaube, daß hierfür der Effekt zu groß ist und meine vielmehr, daß die Hauptursache in dem Einfluß der Absorption zu suchen ist, nämlich in der aus den Fig. 2 und 3 ersichtlichen „Abschrägung" der Linie. Obwohl nach dieser Auffassung von einer bestimmten Breite ohne weiteres nicht mehr die Rede sein kann, stimmen doch die theoretischen „Halbwertbreiten" der Linien ziemlich gut mit den mitgeteilten experimentellen Werten. Möglicherweise läßt sich von diesem Standpunkt auch der negative Befund bei den Goldlinien* verstehen, weil nämlich für die Au $L\alpha_1$-Linie das Zusammenwirken der großen Intensität mit dem allmählichen Abfall der einen Seite der Intensitätskurve (Fig. 2 und 3) eine größere Breite als die Halbwertbreite vortäuschen könnte. Vielleicht sind mehr bestimmte Aussagen durch eine nähere Betrachtung der Originalaufnahmen möglich.

Eine zweite Möglichkeit einer Bestätigung, welche ohne nähere Kenntnis der Originalaufnahmen mit noch mehr Vorbehalt ausgesprochen sei, möchte ich in einer Eigentümlichkeit der neuesten sorgfältigen Dispersionsmessungen von Larsson** erblicken. Hierbei wurden unter anderen die Abweichungen vom Braggschen Gesetz bei streifendem Austritt aus Kalkspat gemessen für ein großes Wellenlängengebiet. Während diese Werte oberhalb der Ca K-Kante sehr gut mit der Theorie stimmen, liegen sie an der kurzwelligen Seite im allgemeinen ein wenig zu niedrig. Es scheint mir, daß wenigstens im Gebiet zwischen etwa 2,6 Å und der Kante (3,1 Å) hier die Möglichkeit vorliegt, daß die asymmetrische Linienform der Fig. 2 oder 3 im Spiel ist, wodurch die gemessenen Werte tatsächlich niedriger liegen sollten als die theoretischen. Allerdings ist ein zahlenmäßiger Vergleich schwierig, weil sich nicht leicht ausfindig machen läßt, inwieweit die benutzten Kristalle als ideal zu betrachten sind.

* W. Ehrenberg und H. Mark, l. c. S. 135.
** A. Larsson, Dissertation Uppsala 1929.

Obwohl also eine sichere experimentelle Begründung der mitgeteilten Betrachtungen noch aussteht, meinte ich doch, daß einerseits die theoretische Begründung, deren Ausgangspunkt durch die Untersuchung von D. Coster, K. S. Knol und J. A. Prins auf festen Boden gestellt ist, andererseits die mitgeteilten experimentellen Andeutungen und das Fehlen von widersprechenden Ergebnissen die Veröffentlichung dieser Betrachtungen erwünscht machen.

Den Herren Prof. D. Coster, Dr. R. de L. Kronig und Prof. F. Zernike bin ich für ihre Diskussionen, welche zur endgültigen Gestalt dieser Arbeit beigetragen haben, zu Dank verpflichtet.

Anhang.

Um den Überblick zu erleichtern, sind die im vorhergehenden erwähnten Rechnungen hier zusammengestellt; sie stammen größtenteils von Darwin oder sind als Erweiterungen seiner Rechnungen zu betrachten.

§ 5. Die Streuung am einzelnen Atom und an einer einzelnen Netzebene. Wenn ein Atom in einer ebenen Primärwelle gebadet ist, sendet es fortwährend in alle Richtungen kohärente Streuwellen aus. Zu gleicher Zeit verschwindet fortwährend Energie durch andere Prozesse (inkohärente Strahlung, Photoeffekt), die insgesamt als Absorption bezeichnet werden mögen. Die Amplitude der kohärenten Streuwelle beim Beugungswinkel 2φ und Abstand r vom Atom (groß gegen die Atomdimensionen) zu der Amplitude der Primärwelle an der Stelle des Atomzentrums sei $f(2\varphi)\, e^{-2\pi i r/\lambda}/r$. Es ist die Aufgabe der Atomphysik die Abhängigkeit der Funktion f vom Beugungswinkel 2φ (und von der Wellenlänge λ) a priori anzugeben*. Hierbei ist allgemein zu bemerken, daß, falls irgendeine Absorption auftritt, die Größe f komplex ausfallen muß, denn sonst würde die Interferenz von Streuwelle und Primärwelle in der Richtung dieser letzten eine ungeschwächte**, fortschreitende Welle ergeben, was dem Energieprinzip widersprechen würde. Die Phasenverschiebung zwischen Primärwelle und Streuwelle in derselben Richtung muß gerade so gewählt werden, daß die Amplitude der Gesamtwelle in dieser Richtung genau so abnimmt, wie es der Wert der Absorption erfordert. Über Größe und Phasenverschiebung der Streuwelle sind im vorhergehenden,

---

* Siehe z. B. I. Waller, ZS. f. Phys. **61**, 837, 1930.

** Siehe am Ende dieses Paragraphen. Höhere Potenzen von f sind zu vernachlässigen.

auch für von Null verschiedene Werte von φ, spezielle Annahmen gemacht worden, weil die Atomphysik noch keinen allgemein gültigen Ausdruck ergeben hat; doch genügt es, für das folgende f einfach als vorläufig unbestimmte komplexe Größe mitzuführen, von der nur vorausgesetzt wird, daß sie so klein gegen Eins ist, daß das Quadrat zu vernachlässigen ist.

Es möge jetzt eine ebene Primärwelle A unter einem Glanzwinkel φ auf eine einzelne Netzebene mit m Atomen pro Flächeneinheit fallen. Die Streuwellen der einzelnen Atome setzen sich dann mit merklicher Intensität nur zusammen zu zwei ebenen Streuwellen*, eine, B, in der Richtung der Primärwelle und eine, C, in der gespiegelten Richtung. Wenn die drei Amplituden dieser Wellen, auf denselben Punkt 0 der Netzebene bezogen, mit denselben Buchstaben A, B und C bezeichnet werden, findet man:

$$\frac{B}{A} = -\frac{i m \lambda}{\sin \varphi} f(0), \tag{17}$$

$$\frac{C}{A} = -\frac{i m \lambda}{\sin \varphi} f(2\varphi). \tag{18}$$

Um z. B. (17) abzuleiten, berechne man die Amplitude B' der ersten Streuwelle in einem Punkt P auf der Verlängerung des Primärstrahls durch 0 durch Summierung der Beiträge der verschiedenen Atome. Es sei $PO = l$, weiter x und y geeignete rechtwinklige Koordinaten eines beweglichen Punktes R der Netzebene mit 0 als Ursprung, so daß

$$PR = \sqrt{y^2 + x^2 + l^2 - 2x\cos\varphi} = r.$$

Nach der vorigen Fußnote kann die Summation durch eine Integration ersetzt werden, also:

$$\frac{B'}{A} = \int dx\, dy\, m f(\vartheta)\, e^{-2\pi i (r + x\cos\varphi)/r}. \tag{19}$$

Hierin ist ϑ der von x und y abhängige Beugungswinkel bei R. Weil die betrachtete Welle sicher eben ist, ist $|B'|$ unabhängig von l und deshalb

---

* Infolge der regelmäßigen Besetzung der Netzebene kommen zwar noch andere intensive Beugungswellen zustande, doch dürfen diese gleich vernachlässigt werden, weil sie bei der später vorzunehmenden Zusammensetzung mehrerer Ebenen zu einem Kristall nicht durch Interferenz verstärkt werden. Wir werden deshalb hinfort die Ebenen kontinuierlich mit dem Streuvermögen belegt denken.

darf z. B. l sehr groß gewählt werden. Dann oszilliert der Exponentialausdruck so schnell, daß die langsam veränderliche Größe $f(\vartheta)/r$ durch ihren Wert $f(0)/l$ in 0 ersetzt werden kann*. Zu gleicher Zeit entwickelt sich der Wurzelausdruck r zu $l - x\cos\varphi + (x^2\sin^2\varphi + y^2)/2\,l$, so daß (19) übergeht in:

$$\frac{B'}{A} = f(0)\frac{e^{-2\pi i/\lambda}}{l}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dx\,dy\,e^{-\pi i(x^2\sin^2\varphi + y^2)/\lambda l} = \frac{i m\lambda}{\sin\varphi} f(0)\,e^{-2\pi i l/\lambda}.$$

Der letzte Faktor kommt noch in Wegfall, wenn man von B' in P auf B in Null übergeht.

Mit den Abkürzungen:

$$s = \frac{m\lambda}{\sin\varphi} f(2\varphi) \tag{20}$$

$$\sigma = \frac{m\lambda}{\sin\varphi} f(0) \tag{21}$$

kann man die Formeln (17) und (18) aussprechen als folgende Regel: Amplitude der reflektierten Welle $= (-is)$mal Amplitude der Primärwelle, Amplitude der durchgehenden Gesamtwelle $= (1-i\sigma)$ mal Amplitude der Primärwelle.

Wir wollen nun erst einmal oberflächlich nachsehen, was mit der durchgehenden Welle geschieht, wenn diese M hintereinander gestellte Netzebenen durchsetzt. Bei jeder Ebene wird die Amplitude multipliziert mit $1 - i\sigma$ oder, was auf dasselbe hinauskommt, mit $e^{-i\sigma}$. Wenn die Ebenen so gestellt sind, daß die reflektierten Wellen einander durch Interferenz nicht verstärken, darf man diese hierbei vernachlässigen. Die M Ebenen welche zusammen eine Dicke x haben mögen, ergeben also einen Faktor:

$$e^{-i\,m\,M\,\sigma} = e^{-i\frac{M\,m\,\lambda}{\sin\varphi} f(0)} = e^{-i\frac{x\,N\,\lambda}{\sin\varphi} f(0)}$$

weil $Mm = Nx$, wenn N die Anzahl Atome pro Volumeneinheit bedeutet. Nun ist $x/\sin\varphi$ gerade der in der Materie zurückgelegte Weg und aus

---

* Vom mathematischen Standpunkt betrachtet hätte auch die Begrenzung der Ebene einen Einfluß auf den Wert des Integrals. Dieser kommt jedoch in Wirklichkeit ganz in Wegfall, weil eigentlich nicht der Wert genau in P, sondern der Mittelwert in einer sehr kleinen Umgebung maßgebend ist, d. h. wir interessieren uns nicht für die Beugungsfigur, die von den endlichen Abmessungen des Kristalls herrührt.

der Definition des Brechungsquotienten ist zu folgern, daß der obige Ausdruck gleich

$$e^{-i\frac{2\pi x(n-1)}{\lambda \sin \varphi}}$$

zu setzen ist, wenn $n = 1 - \alpha - i\beta$ der Brechungsquotient ist. Also:

$$n = 1 - \alpha - i\beta = 1 + \frac{N\lambda^2 f(0)}{2\pi}. \tag{22}$$

§ 6. Die Reflexion am idealen Kristall. Wir denken uns jetzt unendlich viele Netzebenen je auf einer Distanz d (Gitterkonstante) hintereinander gestellt. Für das Folgende ist zu bemerken, daß dann $m = Nd$ wird, also nach (22) und (17):

$$-(\alpha + i\beta) = \frac{\lambda \sin \varphi}{2\pi d}\sigma. \tag{23}$$

In Analogie hiermit führen wir auch zwei Größen a und b ein, definiert durch:

$$-(a + ib) = \frac{\lambda \sin \varphi}{2\pi d}s. \tag{24}$$

Auf die Oberfläche des Kristalls falle die Strahlung unter dem Glanzwinkel φ (den wir später auf die Umgebung des Braggschen Winkels beschränken wollen) ein. Durch die wiederholten Reflexionen an den Netzebenen kommt nun im Innern des Kristalls neben der eindringenden Welle eine unter demselben Glanzwinkel (wegen des vorhergehenden Paragraphen) reflektierte Welle zustande, deren Amplitude, wenn φ in der Nähe des Braggschen Winkels liegt, von derselben Größenordnung sein kann wie die eindringende Welle. Jede Netzebene wird also durch zwei Wellen getroffen, die wir natürlich jede für sich betrachten können. Nun ist zu beachten, daß z. B. die eindringende Welle nach Austritt aus der oberhalb der betrachteten Netzebene liegenden Schicht, wieder genau die ursprüngliche Richtung wie vor dem Eintritt in den Kristall hat. Sie hat nur eine planparallele Schicht durchsetzt, wodurch sie allerdings an Stärke verloren und ihre Phase geändert hat.

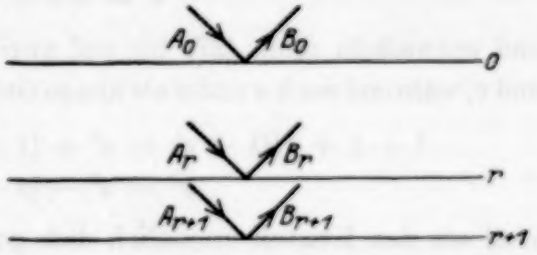


Fig. 4.

Die Amplituden der beiden Wellen gleich oberhalb der r-ten Netzebene nennen wir (s. Fig. 4) A_r bzw. B_r. Die beiden Wellensysteme wechseln

nun fortwährend bei jeder Netzebene Energie aus, und zwar ergibt die Regel des vorhergehenden Paragraphen folgende rekurrente Beziehungen:

$$B_r = -is\,A_r + (1 - i\sigma)\,e^{-i\delta}\,B_{r+1}, \tag{25}$$

$$A_{r+1} = (1 - i\sigma)\,e^{-i\delta}\,A_r - is\,e^{-2i\delta}\,B_{r+1}. \tag{26}$$

Hierin trägt der Faktor $e^{-i\delta}$ dem geometrischen Wegunterschied Rechnung; es bedeutet δ eine Abkürzung für $2\pi d \sin\varphi/\lambda$.

Aus (26) lösen wir B_{r+1} und aus der entsprechenden Gleichung für Eins niedrigeren r ebenso B_r. Substitution dieser Ausdrücke in (25) ergibt folgende rekurrente Beziehung — oder Differenzengleichung — für die Größen A:

$$(1 - i\sigma)\,(A_{r-1} + A_{r+1}) = [s^2 e^{-i\delta} + (1 - i\sigma)^2 e^{-i\delta} + e^{i\delta}]\,A_r. \tag{27}$$

Diese wird gelöst durch den Ansatz (mit konstantem E):

$$A_{r+1} = E\,A_r.$$

Weil φ in der Nähe des Braggschen Winkels angenommen wird und A_r sich bis auf den geometrischen Faktor $e^{-in\pi}$ (n ist die Ordnung der Reflexion) nur langsam ändert, setzen wir:

$$E = (1 + \varepsilon)\,e^{-in\pi} \tag{28}$$

$$\delta = n\pi + v \tag{29}$$

und entwickeln dann (27) bis auf zweite Potenzen der kleinen Größen ε und v, während auch s und σ als kleine Größen behandelt werden. Dies ergibt:

$$1 + \varepsilon + 1/(1 + \varepsilon) = s^2 + (1 - i\sigma)\,e^{-iv} + e^{iv}/(1 - i\sigma)$$

$$\varepsilon^2 = s^2 - (\sigma + v)^2.$$

Weil wir den Kristall unendlich dick gedacht haben, müssen wir hier diejenige Wurzel ε wählen, die $|E| < 1$ macht. Weil auch

$$B_{r+1}/B_r = A_{r+1}/A_r = E$$

ist, können wir jetzt aus Gleichung (25) für $r = 0$ das Reflexionsvermögen des Kristalls bestimmen, nämlich:

$$\frac{B_0}{A_0} = \frac{-s}{\sigma + v + \sqrt{(\sigma + v)^2 - s^2}}. \tag{30}$$

Dies ist im wesentlichen die gesuchte Formel. Sie kann noch in etwas anderer Gestalt geschrieben werden, wenn man bemerkt, daß erstens nach (23) und (24):

$$s = -\frac{2\pi d}{\lambda \sin\varphi_0}(a + ib), \qquad \sigma = -\frac{2\pi d}{\lambda \sin\varphi_0}(\alpha + i\beta),$$

zweitens aus der Definition (3) des unkorrigierten Braggschen Winkels ($n\lambda = 2d \sin \varphi_0$) und nach (29):

$$v = \delta - n\pi = \frac{2\pi d \sin \varphi}{\lambda} - \frac{2\pi d \sin \varphi_0}{\lambda} = \frac{2\pi d}{\lambda \sin \varphi_0} \sin \varphi_0 \cos \varphi_0 \Delta\varphi.$$

Einführung dieser Ausdrücke für s, σ und v in (30) ergibt:

$$\frac{B_0}{A_0} = \frac{a + bi}{\sin\varphi_0 \cos\varphi_0 \Delta\varphi - \alpha - \beta i + \sqrt{(\sin\varphi_0 \cos\varphi_0 \Delta\varphi - \alpha - \beta i)^2 - (a + bi)^2}}.$$

Dies ist genau die Formel (11) des § 2. Auch die Formel (1) des § 1 ist natürlich als Spezialfall ($\beta = b = 0$) in dieser enthalten und die Ableitung derselben bei Darwin ist bis auf Nebensachen identisch mit der obigen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijksuniversiteit.

Über die Absorption und Lumineszenz von Benzol und Benzolderivaten bei — 259° *.

Von **Adam Kronenberger** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1930.)

Die Absorptionsspektren von Benzol, Chlorbenzol und m-Xylol bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs werden, soweit es möglich war, analysiert und mit den Dampfspektren, zum Teil auch mit den Spektren anderer Aggregatzustände verglichen. Für einige Stoffe wird eine Untersuchung der Lumineszenz durchgeführt. Die Ergebnisse sind im einzelnen in den folgenden Punkten zusammengefaßt:

1. Benzol und Cl-Benzol besitzen im kristallinen Zustand bei — 259° strukturreiche, aus Gruppen schmaler, zum Teil linienartig scharfer Banden bestehende Absorptionsspektren. Die Bandenspektren der kristallinen Substanzen werden analysiert und mit denen der dampfförmigen verglichen. Es zeigt sich, daß die Kernschwingungsfrequenzen in beiden Zuständen im wesentlichen gleich sind. Unterschiede treten hauptsächlich in der Intensitätsverteilung der Spektren hervor. Die Frequenzbeträge, um welche sich die Intensitätsmaxima beim Übergang von „fest" zu „dampfförmig" verlagern, stimmen mit Ramanfrequenzen bzw. Differenzfrequenzen überein. 2. Die mit ultravioletter kontinuierlicher Strahlung und mit Hg-Licht erregten Fluoreszenzspektren von Benzol bei — 180° sind durchaus gleich. Bei — 259° erscheint das Spektrum weniger vollständig und zeigt in der Hauptsache nur die Emissionsmaxima. 3. An den unterkühlungsfähigen Xylolen werden charakteristische Unterschiede zwischen „amorphem" und „kristallinem" Zustand festgestellt: a) Die Helligkeit des Phosphoreszenzlichtes ist bei den amorphen Substanzen sehr schwach und nimmt mit wachsender Kristallbildung zu. b) Die diffusen und breiten Banden der amorphen Xylole spalten sich in schmalere Einzelbanden auf, wenn die Substanzen auskristallisieren. Dabei ändert sich auch die Intensitätsverteilung im gesamten Spektrum. 4. Für m-Xylol sind die Absorptionsspektren des dampfförmigen, kristallinen und amorphen Zustandes zum Vergleich zusammengestellt. Die Intensitätsverteilung im Spektrum der amorphen Substanz ist der im Dampfspektrum ähnlich. Die Übereinstimmung der Spektren aller drei Phasen in den charakteristischen Bandengruppen ihrer langwelligen Köpfe zeigt, daß die Spektren nicht in ihrer spektralen Lage gegeneinander verschoben sind. 5. Bei allen untersuchten Substanzen schließt sich am kurzwelligen Ende der Bandenspektren eine kontinuierliche Absorption an. Der Einsatz ist für den kristallinen Zustand etwas schärfer als für den amorphen und liegt etwas weiter nach kurzen Wellen. In dem Gebiet der „Prädissoziation" sind nur wenige schwache Banden zu beobachten. Ihr Aussehen hat sich aber im Vergleich zu dem der langwelligen Banden nicht merklich geändert. 6. Die auf — 259° abgekühlten und zur Phosphoreszenz erregten Xylole zeigen bei plötzlicher Temperaturerhöhung ein hellblaues Aufleuchten. Das Bandenspektrum des Aufleuchtens stimmt mit dem der Phosphoreszenz überein. Die Phosphoreszenzspektren der Xylole sind vom Typus der „Vorspektren", die nach Goldstein durch eine minimale Beimengung von Benzaldehyd verstärkt

* Berliner Dissertation.

werden. Es besteht auch eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen dem strukturreichen Bandenspektrum des p-Xylols bei — 180° und dem Teslalumineszenzspektrum von dampfförmigem Benzaldehyd. An Lösungen von Benzaldehyd in den Xylolen wird festgestellt, daß sich die Spektren des Benzaldehyds und der Lösungsmittel einfach überlagern.

Die spektroskopische Forschung hat nur in sehr seltenen Fällen zwischen den Spektren einer Substanz in ihren verschiedenen Aggregatzuständen Übereinstimmungen gefunden, aus denen mit Sicherheit auf gemeinsame Grundzüge im Molekülaufbau geschlossen werden könnte. In dieser Hinsicht bemerkenswert sind neuerdings die an Stickstoff gewonnenen Ergebnisse*. Wohl am deutlichsten zeigen sich bei Benzol und seinen einfachen Derivaten weitgehende Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Zustandsformen.

Schon lange ist bekannt, daß die breiten Absorptionsbanden des flüssigen Benzols mit Bandengruppen des Dampfes korrespondieren. Nach A. Reimann** besitzt kristallines Benzol ein Fluoreszenzspektrum, das bei 0° dem des flüssigen fast gleicht und bei — 180°, von einer kleinen Verschiebung abgesehen, dem Dampfspektrum sehr nahe kommt.

Das Absorptionsspektrum des kristallinen Benzols bei der Temperatur von — 180° ist von Prof. P. Pringsheim und mir untersucht und mit dem des Dampfes verglichen worden***. Die Übereinstimmung ist hier noch überzeugender, da sie gegenüber den lichtschwachen Spektren der Fluoreszenz auch in Einzelheiten besser hervortritt. Der durchgeführte Vergleich läßt die Folgerung zu, daß die Kernschwingungen des Benzolmoleküls in der festen und dampfförmigen Phase im wesentlichen gleich sind. Darüber hinaus sind zur Deutung des Absorptionsspektrums bei — 180° Niveauschemata besprochen, die aber zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt haben.

Die Beschaffenheit des Bandenspektrums ist bei der Temperatur von — 180° für genauere und weitergehende Feststellungen unzureichend. Infolge der gegenseitigen Störungen benachbarter Moleküle sind nämlich die einzelnen Banden im Gegensatz zu denen des Dampfspektrums noch

---

* L. Vegard, C. R. **179**, 35, 151, 1924; Phys. ZS. **25**, 685, 1924; Proc. Amsterdam **27**, 1, 1924; Ann. d. Phys. **79**, 377, 1926; J. C. McLennan und G. Shrum, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 138, 1924; W. Grotrian, Naturwissensch. **15**, 438, 1927; J. C. McLennan und J. H. McLeod, Nature **123**, 160, 1929; siehe auch P. Pringsheim, Handb. d. Phys. XXI, Kap. 12, Ziffer 5, 6, 7; Kap. 13, Ziffer 6.

** Ann. d. Phys. **80**, 43, 1926.

*** ZS. f. Phys. **40**, 75, 1926.

ziemlich breit und nicht wie diese in eine sie näher charakterisierende Feinstruktur aufgespalten. Die Abkühlung des Benzols auf die noch tiefere Temperatur des flüssigen Wasserstoffs von — 259° bringt in dieser Hinsicht merkliche Verbesserung.

Auf Anregung von Prof. P. Pringsheim habe ich unsere Untersuchung dementsprechend fortgesetzt und auf einige einfachere Benzolderivate ausgedehnt.

Die Versuchsmethodik konnte im wesentlichen unverändert übernommen werden. Als Lichtquelle diente jedoch eine große, wassergekühlte Wasserstoff-Geisslerröhre, die mit einigen Abänderungen nach dem Vorbild von Bay und Steiner* gebaut war. Sie wurde mit 50periodischem Wechselstrom an einem Hochspannungstransformator betrieben. Die Stromdichte betrug 2,5 Amp./1 cm².

Der benutzte Quarzspektrograph hat zwischen 2700 und 2300 Å ein Auflösungsvermögen von 120 cm^{-1}/1 mm. Die bei der Ausmessung der Spektren erreichte Genauigkeit (abhängig von der Beschaffenheit und Erkennbarkeit der Banden) beträgt $\sim 5\,cm^{-1}$ im Durchschnitt. Die untersuchten Substanzen waren „reine" Kahlbaumprodukte.

I. Absorption des festen Benzols bei — 259°.

§ 1. Intensitätsverteilung. Jede Hauptbande $B, C, \ldots$ des Spektrums bei — 180° zerfällt bei — 259° in eine Gruppe von drei Einzelbanden, die sich zum Teil selbst, mehr oder minder deutlich, in Komponenten auflösen. Auch die zwischen diesen Hauptgruppen auftretenden Teilbanden haben sich in ihrem Aussehen gegen — 180° merklich geändert. Sie sind schmaler geworden und besitzen zum Teil schwächere, äußerst schmale Begleiter. An einigen Stellen lösen sie sich ganz in eine fast linienartige Feinstruktur auf. Diese charakteristischen Banden sind mit b, b', c, $c', \ldots$ bezeichnet.

Hinsichtlich der Intensitätsverteilung (Fig. 1), die in ihrem Verlauf in der Hauptsache mit dem im Spektrum bei — 180° übereinstimmt, zeigen sich im Vergleich mit dem Dampf charakteristische Unterschiede. Während beim Dampf über den gesamten Bereich des Spektrums die Intensität der Zwischengruppen periodisch von einer jeden Hauptbande bis zur nächsten langwelligen relativ gleichmäßig abfällt, trifft dies allenfalls für den kurzwelligsten Teil der Absorption des festen Benzols zu, am deutlichsten in

* ZS. f. Phys. **45**, 337, 1927.

dem Gebiet zwischen E und G. Insofern zeigt das Spektrum bei — 259, nach einer Verschiebung von $\sim 250\,cm^{-1}$ nach Violett mit dem des Dampfes zur Deckung gebracht, bezüglich der stärkeren Banden e_3, E_0, e_{-1}, f_3, F_0, ... eine auffallende Ähnlichkeit mit dem letzteren. Sie geht aber bereits in dem Gebiet zwischen den Banden E_0 und D_0 verloren. In ihm überschneidet sich der im kurzwelligen Teil nach Rot abfallende Verlauf der Intensitätsverteilung mit dem, gleichfalls in Richtung langer Wellen, zunehmenden Verlauf, der im langwelligen Teil des Spektrums zwischen den Banden B_0 und D_0 vorherrscht.

Die Intensitätsverteilung nimmt also nach jeweils einer Periode von $\sim 920\,cm^{-1}$ ein verändertes Aussehen an. Die sich entsprechenden Bandengruppen sehen dann in ihren Details demgemäß zum Teil sehr verschieden aus. In dieser Hinsicht besonders auffallend sind auch hier wieder, wie

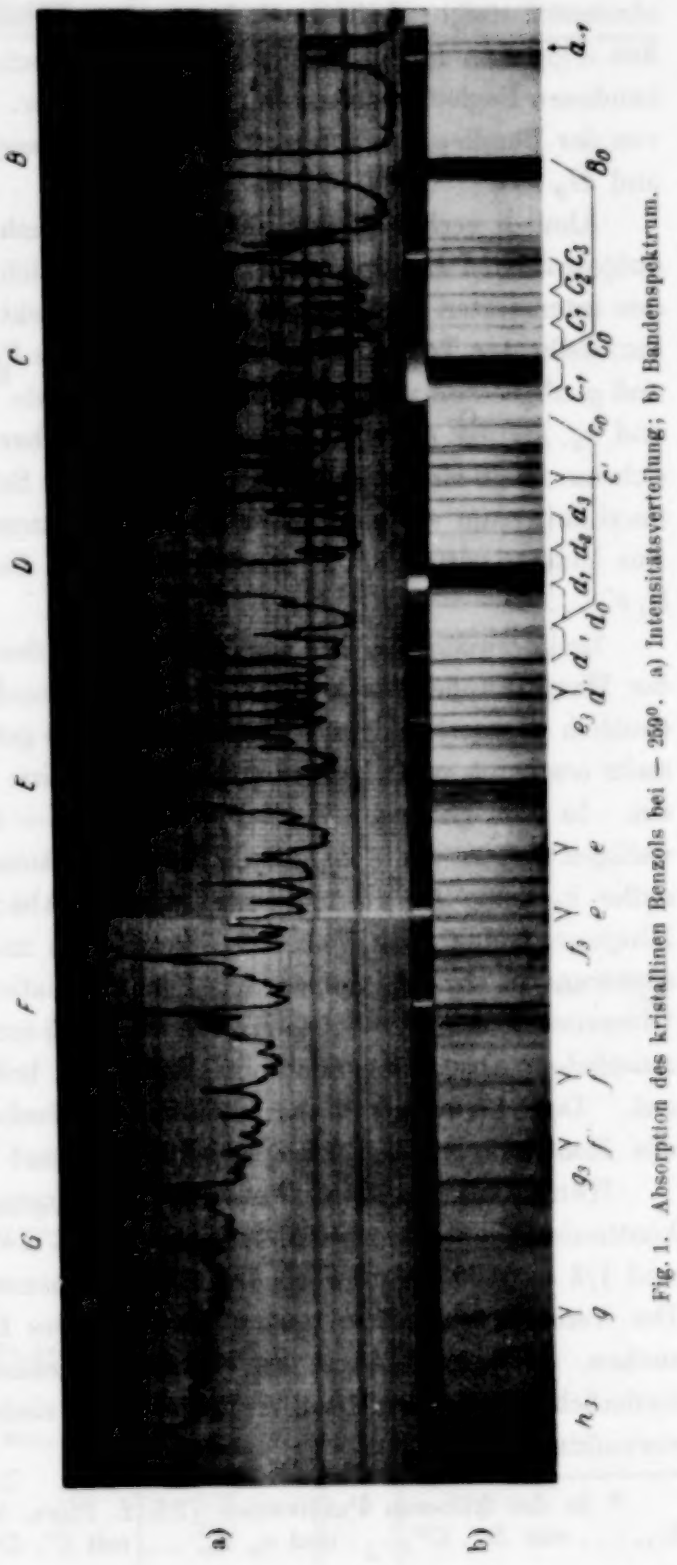


Fig. 1. Absorption des kristallinen Benzols bei — 259°. a) Intensitätsverteilung; b) Bandenspektrum.

bei -180^0, die mit $a_{-1}, b_{-1}, \ldots$ bzw. mit $c_3, d_3, \ldots$ bezeichneten Banden*. Während die Intensität der Banden $a_{-1}, b_{-1}, \ldots$ etwa von e_{-1} merklich abnimmt, steigt sie in der Reihe $c_3, d_3, \ldots$ bei e_3 ganz plötzlich auf etwa den doppelten Betrag, und die vorher schwach oder überhaupt nicht vorhandenen Begleitlinien treten nun stark hervor. Weiter nach kurzen Wellen von der Bande g_3 ab überragt die Intensität sogar die der Hauptbanden G_0 und H_0.

Ähnlich verhalten sich die deutlich in mehrere, scharfe Komponenten aufgespaltenen Gruppen $b, c, \ldots$, die bezüglich ihrer spektralen Lage mit den intensivsten Hauptbanden des Dampfspektrums übereinstimmen. Im kurzwelligsten Teil oberhalb der Hauptbande F_0 treten z. B. die Gruppen f und g, abgesehen von den in die eben genannte Reihe gehörigen Banden g_3 und h_3, stärker als alle anderen Teilbanden hervor. Außerdem verschiebt sich innerhalb einer solchen Liniengruppe der Schwerpunkt des Intensitätsmaximums um so mehr nach Violett, je kurzwelliger die Gruppe liegt. Das letztere trifft auch in gleicher Weise für die analog gebauten Gruppen $b', c', \ldots$ zu.

Im kurzwelligsten Teil des Spektrums, in dem, wie gesagt, die Intensität der Hauptgruppen stark abfällt, treten nur noch die Teilbanden i_3 und k_3 deutlich hervor. An Stelle der in diese Folge gehörigen Bande l_3, die nicht mehr erscheint, setzt bemerkenswert scharf eine kontinuierliche Absorption ein. In dem gesamten Bereich von $J_0[1/\lambda = 44820\,\mathrm{cm}^{-1}]$ bis zur langwelligen Grenze der kontinuierlichen Absorption $[1/\lambda \sim 46450\,\mathrm{cm}^{-1}]$ war außer k_3 keine Andeutung einer weiteren Absorptionsbande aufzufinden. Hingegen treten nach V. Henri (Struct. des molée., S. 112) beim Dampfspektrum in diesem Gebiet der „Prädissoziation" bis zu der weiter im Ultraviolett bei $\lambda = 2068\,\text{Å}$ $[1/\lambda = 48356\,\mathrm{cm}^{-1}]$ einsetzenden kontinuierlichen Absorption noch eine Reihe von breiten und diffusen Banden auf. Dem Charakter dieser Banden entsprechend ist auch der Einsatz des Kontinuums beim Dampf nicht so scharf wie beim festen Benzol.

Henri hat an Benzollösungen bei Zimmertemperatur jenseits der kontinuierlichen Absorption, in dem Gebiet zwischen $1/\lambda = 48000\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $1/\lambda = 51000\,\mathrm{cm}^{-1}$ noch drei Absorptionsmaxima beobachten können. Der Versuch, auch beim festen Benzol dieses fragliche Gebiet zu untersuchen, mißlang. Die in der Versuchsanordnung in großer Anzahl erforderlichen Quarzschichten ermöglichten es nicht, so weit ins Ultraviolett vorzudringen.

* In der früheren Publikation (ZS. f. Phys. 1926) sind die Banden a_{-1}, $b_{-1}, \ldots$ mit $B'', C'', \ldots$ und $c_3, d_3, \ldots$ mit $C', D' \ldots$ bezeichnet.

Tabelle 1. Absorption von Benzol bei — 259°.

$1/\lambda$ cm^{-1}	Int.	Bemerkungen	$1/\lambda$ cm^{-1}	Int.	Bemerkungen
37 797	4		39 370	8	c_1
842	4	a_{-1}	390	6	
869	3		432	1	C_{-1}
907	4	B_3	445	2	
921	0		521	0	
956	0		540	1	c_0
987	0		550		c
38 220	1	B_1	565	2	
283	0	b_2	575		
348—360	10	B_0	664	7	
395—405	10	**B**	691	6	c_{-1}
416	6		722		
430	9		750	7	D_3
445	5	b_1	770		
481	0		794	0	
498			809	2	
512	0	B_{-1}	826	1	c'
532	0		835	1	
558	0		851	0	
576			882	0	
600	1		900	5	D_2
615	0	b_0 b	940		
636	2		970	4	d_3
645	2		988		
663			40 021		
681			050	3	D_1
718	4		067		
736	3		082		
762	6	b_{-1}	125	3	d_2
791	3		133		
816	8	C_3	160		
827	2		180	2	
848			188—208	11	D_0 2 Max. 40 190, 200
866			232—250	10	**D**
880	2		270	9	
898	2	b'	283	10	
925	1		291	7	d_1
950			312	4	
973	7	C_2	330		
39 010			364	2	D_{-1}
035	3	c_3 Doppelb. schwach getrennt	389		
044			460	0	d_0
120	4	C_1	474		d
150	1		490	2	
178			500	1	
200	3	c_2 Doppelb. schwach getrennt	600	3	
208			615	3	d_{-1}
233			630		
268—290	12	C_0 2 Max. 39 275, 285	650		
308—324	11	**C**	660		
340	9		678	3	E_3
355	10		700		

$1/\lambda$ cm^{-1}	Int.	Bemerkungen
40 715	0	
732	0	d'
743	1	d'
757	2	d'
770	1	d'
803	0	
825	4	E_2
831	1	E_2
883	2	
396	6	e_3
906	2	e_3
920	2	
974	1	E_1
990	0	
41 020		
060	1	e_2
083	0	
107	1	
120—140	9	E_0 **E**
165—175	7	E_0 **E**
196	6	**E**
206	6	**E**
220	3	e_1
240	4	
285	1	E_{-1}
295	2	
350		e
360		e
380		e_0 e
397		e
410		e
425	1	e
431	1	e
440	2	e
530	1	
541	3	e_{-1}
555	0	
586	0	
598	1	F_3
611	2	F_3
630	0	
649	0	
670	0	e'
683	1	e'
695	1	e'
710		e'
730	0	
750	2	F_2
774		F_2
800		F_2
820—830	5	f_3
848	2	
868	0	
900	1	F_1
915	0	F_1

$1/\lambda$ cm^{-1}	Int.	Bemerkungen
41 930	0	
945	0	
960	0	
980	1	f_2
988	1	f_2
997	0	
42 015		
040—055	7	F_0 **F**
086	3	**F**
105	3	**F**
115	3	**F**
140		
148	1	f_1
216	2	F_{-1}
260	0	
298	0	f_0 f
310	0	f_0 f
325	0	f
334	1	f
353	3	f
377		
398	0	
417	0	
432	0	
445	0	
456	2	f_{-1}
476	0	
487	0	
504	1	
532	1	G_3
544	0	
557	0	
583	0	
599	0	f
610	1	f
630	0	f
650	0	
670		
680	1	G_2
694		
710		
730		
744—757	5	g_3
776	2	
810		
825	0	G_1
840		G_1
895		
905	0	g_2
914		g_2
968—980	4	G_0
43 006	1	
022		
035	1	
048	0	

$1/\lambda$ cm^{-1}	Int.	Bemerkungen	$1/\lambda$ cm^{-1}	Int.	Bemerkungen
43 055	0	g_1	43 580	*	
066			600	*	H_2
076			620	*	
121		G_{-1}	655	*	
134			661		
185			687—695	2	h_3
200	0		715	1	
223	0	g_0	805	*	
234	0		837	*	h_2
250	0	g	900	0	H_0
272	1		923	*	
296	2		950	*	
315			44 000	*	h_1
330			605	0	i_3
345	0		820	*	J_0
385	2	g_{-1}	45 530	*	k_3
413					
420	*		~ 46 450		Grenze der kontinuierlichen Absorption
426					
458	*	H_3			
500	*				Sehr schwache Feinstruktur mit einem Frequenzabstand von ~ 20 bis 30 cm^{-1}
525	*	f'	43 600–44 800		
538	*				

Anmerkung: Die Intensitäten sind nach der Photometerkurve geschätzt. Weiterhin bedeuten: ziemlich schwach = ohne Angabe, sehr schwach = *.

§ 2. Einordnung der Banden. Zur Übersicht des periodischen Aufbaues im Bandenspektrum ist zunächst eine rein formale Bandeneinordnung aufgestellt worden, zumal die Zusammenhänge im Benzolmolekül beim Absorptionsvorgang noch weitgehend unbekannt sind. Die gleichartige Beschaffenheit mehrerer Banden, an Merkmalen wie Intensität, Breite, Schärfe, Begleitlinien, Aufspaltung usw. erkennbar, bestimmt ihre Zuordnung zur gleichen Serie. Auf diese Weise lassen sich zwanglos zwei Serien aussondern.

Die Serie I umfaßt die Hauptbanden B_0, C_0, ... und die durch die gleichen großen Buchstaben mit angehängten Zahlenindices bezeichneten Teilbanden. Es können stets nur vier Teilbanden einer Hauptbande zugeordnet werden: eine auf der kurzwelligen, die übrigen drei auf der langwelligen Seite der zugehörigen Hauptbande (siehe Schema des Bandenspektrums, Fig. 2). Die Teilbanden haben untereinander einen Frequenzabstand von 152 cm^{-1}. Die Bandenverteilung der Serie I ist darstellbar durch die Formel:

$$\nu = 38355 + n \cdot 924 - p \cdot 152,$$

$$n = 0, 1, 2, \ldots 7, \quad p = -1, 0, +1, 2, 3.$$

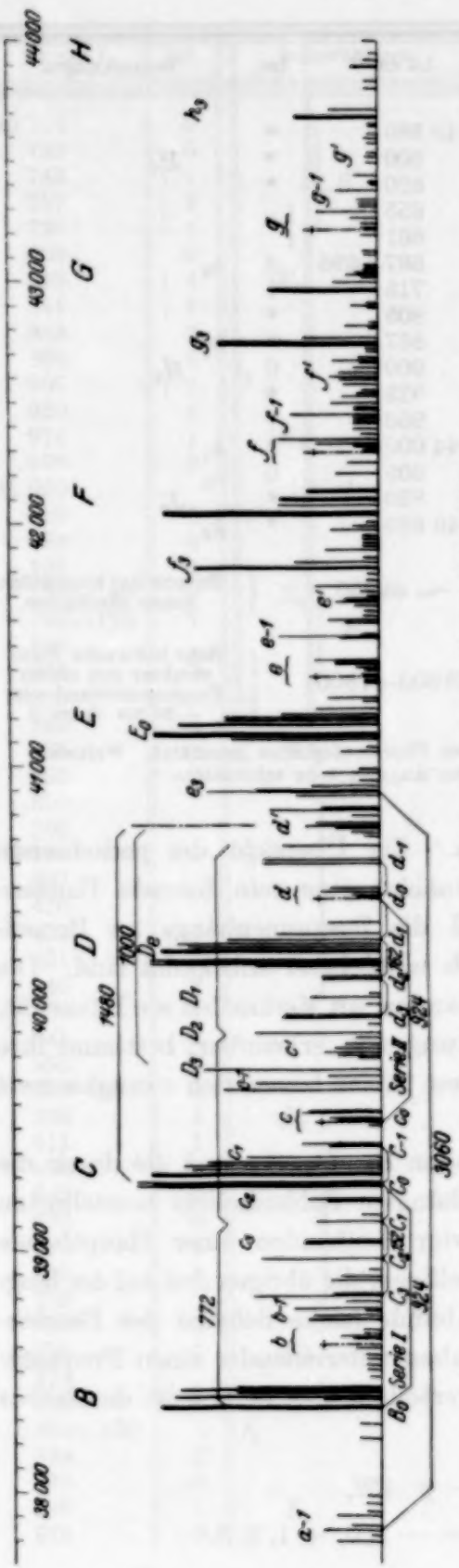


Fig. 2. Schema des Absorptionsspektrums von Benzol bei — 250°.

Die folgende Tabelle 2 zeigt die beobachteten mit den berechneten Werten in befriedigender Übereinstimmung.

Die Intensität der Teilbandenfolge p nimmt nicht, wie es bei den Dampfabsorptionsspektren der Fall ist, mit wachsendem p ab, sondern fast durchgängig zu.

Die Serie II greift nahezu symmetrisch in die Serie I. Die Banden der Serie II sind mit kleinen Buchstaben und Zahlen indizes bezeichnet (c_p, d_p, ...; $p = -1, 0, 1, 2, 3$). Sie sind etwas breiter als die der Serie I und sehen zum Teil diffus aus, da sie aus undeutlich getrennten Komponenten bestehen. Im langwelligen Gebiet des Absorptionsspektrums ist ihre Aufspaltung in Doppelbanden schwach angedeutet. Im kurzwelligen Teil sind sie schon deutlicher aufgelöst und zeigen eng benachbarte, scharfe Begleitlinien.

In der p-Bandenfolge zeigt der Intensitätsverlauf im allgemeinen einen regelmäßigen Wechsel: auf eine schwache Bande folgt eine starke, dann wieder eine schwache und so fort. — Die Bandenfolge dieses Systems ist durch folgende Formel gegeben:

$$\nu = 38612 + n \cdot 922 - p \cdot 162,$$
$$n = 0, 1, 2, \ldots 6;$$
$$p = -1, 0, +1, 2, 3.$$

Die folgende Tabelle 3 zeigt eine Zusammenstellung der berechneten und beobachteten Werte.

Tabelle 2. Serie I. $\nu = 38355 + n \cdot 924 - p \cdot 152$.

Tabelle 2. Serie I. $\nu = 38355 + n \cdot 924 - p \cdot 152$.

p \ n	B 0	C 1	D 2	E 3	F 4	G 5	H 6	J 7
−1 ber.	38507	39431	40355	41279	42203	43127	44051	44975
−1 beob.	38512 (0)†	39432 (1)	40364 (2)	41285 (1)	42216 (1)	43121 (•)	?	?
0 ber.	38355	39279	40203	41127	42051	42975	43899	44823
0 beob.	38348–360 (10)	39268–290 (12)	40188–208 (11)	41120–140 (9)	42040–055 (7)	42968–980 (4)	43900 (0)	44820 (•)
+1 ber.	38203	39127	40051	40975	41899	42823	43747	44671
+1 beob.	38220 (1)	39120 (4)	40050 (3)	40974 (1)	41900 (1)	42825 (0)	?	?
2 ber.	38051	39975	39899	40823	41747	42671	43595	44519
2 beob.	?	38973 (7)	39900 (5)	40825 (4)	41750 (2)	42680 (1)	43600 (•)	?
3 ber.	37899	38823	39747	40671	41595	42519	43443	44367
3 beob.	37907 (4)	38816 (8)	39750 (7)	40678 (3)	41598 (1)	42532 (1)	43458 (•)	?

† Die Zahlen in Klammern bedeuten geschätzte Intensitäten; (•) = sehr schwach.

Tabelle 3. Serie II. $\nu = 38612 + n \cdot 922 - p \cdot 162$.

p \ n	b 0	c 1	d 2	e 3	f 4	g 5	h 6
−1 ber.	38 747	39 696	40 618	41 530	42 462	43 384	44 306
−1 beob.	38 762 (6)	39 691 (6)	40 615 (3)	41 541 (3)	42 456 (2)	43 385 (2)	?
0 ber.	38 612	39 534	40 456	41 378	42 300	43 222	44 144
0 beob.	38 615 (0)	39 540 (1)	40 460 (0)	41 380	42 298 (0)	43 223 (0)	?
+1 ber.	38 450	39 372	40 294	41 216	42 138	43 060	43 982
+1 beob.	38 445 (5)	39 370 (8)	40 291 (7)	41 220 (3)	42 140 / 42 148 (1)	43 055 (0)	44 000 (•)
2 ber.	38 288	39 210	40 132	41 054	41 976	42 898	43 820
2 beob.	38 283 (0)	39 200 / 39 208 (3)	40 125 / 40 133 (3)	41 060 (1)	41 980 / 41 988 (1)	42 895 / 42 905 / 42 914 (0)	43 837 (•)
3 ber.	38 126	39 048	39 970	40 892	41 814	42 736	43 658
3 beob.	?	39 035 / 39 044 (3)	39 970 / 39 988 (4)	40 896 (6) / 40 906 (2)	41 820—830 (5)	42 744—757 (5)	43 687—695 (2)

Die Teilbandenfolge a_p; $p = -1,0 \ldots$ ist nicht im Schema mit aufgeführt, weil von ihr normalerweise allein das kurzwelligste Glied, die Bande a_{-1} vorkommt. Denn erst bei der Stärke von 1 mm der absorbierenden Schicht, etwa dem 500fachen der sonst verwandten, rückt die Absorption des festen Benzols weiter nach langen Wellen in das fragliche Gebiet der Banden a_0 und a_1, ist dann aber im gesamten Absorptionsgebiet des Benzols vollkommen kontinuierlich geworden. Die langwellige Kante des Kontinuums verschiebt sich bei dem Temperaturübergang von -180^0 auf -259^0 für die gleiche Schichtdicke von 1 mm von $1/\lambda = 37550\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $1/\lambda = 37700\,\mathrm{cm}^{-1}$. Diese Wellenzahlen entsprechen nahezu denen der Banden a_1 und a_0. In keinem Falle konnte die den Hauptbanden $B_0, C_0, \ldots$ entsprechende, noch langwelliger als a_{-1} gelegene Bande A_0 beobachtet werden. Somit ist die im Bandenspektrum allein vorkommende Bande a_{-1} der a_p-Serie auch die überhaupt langwelligste des gesamten Spektrums.

Es finden sich in regelmäßiger Weise wiederkehrend zwischen einzelnen Teilbanden, die irgendwie durch ihre Intensität oder Beschaffenheit besonders charakterisiert sind, Frequenzabstände (z. B. $\Delta\nu = 3060$, 1480, 995, 772 cm^{-1}; siehe Fig. 2 und § 5), die auch im Raman- bzw. Ultrarotspektrum vorkommen. Außer bei Benzol lassen sich solche Übereinstimmungen mit größerer Deutlichkeit im Absorptionsspektrum des kristallinen Chlorbenzols feststellen (Kap. II). Die Übereinstimmungen mögen infolge der beschränkten Zuverlässigkeit der in Frage kommenden Frequenzwerte zum Teil zufällig sein.

§ 3. Vergleich mit dem Bandenspektrum des Dampfes. Es wurde bereits hervorgehoben, daß die Spektren des festen Benzols und des Dampfes durch eine entsprechende Verschiebung um 253 cm^{-1}* zur Deckung gebracht, hinsichtlich der relativen Abstände und Intensitäten der stärksten kurzwelligen Banden Ähnlichkeit besitzen. Jedoch ist die Übereinstimmung in Einzelheiten der Struktur im gesamten Spektrum in der unverschobenen Lage besser. Man könnte den Eindruck gewinnen, daß die Verschiebung nur durch eine Verlagerung der Maxima in der Intensitätsverteilung vorgetäuscht ist. In dieser Weise glaubten auch Nichols

* Die Absorptionsmaxima des festen Benzols sind gegenüber denen des Dampfes nach langen Wellen zu verlagert. Der relative Lagenabstand von 253 cm^{-1} im Mittel wurde aus besonderen Aufnahmen gemessen, bei denen die Spektren beider Aggregatzustände in direkter Überlagerung photographiert waren.

und Merrit* die Verschiebung der Fluoreszenzbanden von Uranylkaliumsulfat mit der Temperatur erklären zu können. Gegen ihre Auffassung dürften andererseits die Becquerelschen** Feststellungen sprechen. Eine restlose Identität zwischen den Spektren der kristallinen und dampfförmigen Phase kann jedenfalls nicht bestehen, da die Gitterkräfte im Kristall andere Verhältnisse bedingen, als sie für den Dampfzustand maßgebend sind.

Soweit sich beim Vergleich der zur Deckung gebrachten Benzolspektren anschaulich beurteilen läßt, stimmt z. B. die Feinstruktur der intensiven Hauptbanden des Dampfes mit den Einzelkomponenten der Gruppen *b*, *c*, ... des festen Benzols überein. V. Henri***, der in seiner älteren Publikation diese Feinstruktur der Molekülrotation zuschreibt, gibt nur die Ausmessung für die Dampfbande *C* an. Seine Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 4 mit der entsprechenden Gruppe *c* verglichen.

Tabelle 4.

Dampf $q = m - 1$		Festes Benzol bei -259^0	Dampf $q = m + 1$		Festes Benzol bei -259^0
ber.	beob.		ber.	beob.	
39 548	39 548	39 550 (1)	39 542	39 543	39 540 (1)
550	—		538	539	
554	555		534	534	
558	—		530	528	
562	561	565 (2)	526	—	
566	—		522	522	521 (0)
570	—		518	519	
574	572	575 (2)	514	515	
578	578		510	510	

Die Bandengruppe *c* besitzt, wie auch alle analogen *b*, *d*, *e*, ..., in Wirklichkeit mehr Komponenten, als angegeben wurden. Sie sind jedoch für eine Ausmessung zu schwach. Bei größeren Schichtdicken, wo sie besser hervortreten sollten, werden sie durch bereits intensivere und entsprechend verbreiterte Nachbarkomponenten überdeckt. Ein Vergleich der übrigen korrespondierenden Bandengruppen wäre erwünscht. Aber in eigenen Dampfabsorptionsaufnahmen ist die sehr dicht gebaute Feinstruktur für eine Ausmessung nicht genügend aufgelöst, und leider stehen weitere Meßwerte aus Publikationen nicht zur Verfügung.

* Phys. Rev. **22**, 38, 1911.

** C. R. **150**, 647, 1910; Ann. chim. phys. **20**, 145, 1910.

*** Bandenspektrum des Benzoldampfes. Journ. de phys. et le Radium **3**, 181, 1922; Struct. des molée., S. 108. Paris, Herrmann, 1925.

Um die formale Übereinstimmung zwischen „fest" und „dampfförmig" nachzuprüfen, sind diese Gruppen b, c, ... ohne Rücksicht auf ihre relativ schwache Intensität als „Hauptbanden" der Serie II gewählt. Dabei ergibt sich zwanglos eine bemerkenswerte Gleichheit der Serien I und II in der Anzahl und Nummer der p-Glieder*. Formal deckt sich die Serie II mit der von V. Henri (Struct. des moléc. 1925) aufgestellten Bandkantenformel:

$$\nu = 38612{,}4 + (921{,}7 \cdot n) - (162 \cdot p) + (121 \cdot q).$$

In ihr tritt noch eine tertiäre Bandenfolge $(q \cdot 121)$ auf. Man könnte nun auch im Spektrum des festen Benzols durch Annahme dieses dritten Gliedes einige, meist schwächere Banden einreihen, die nicht mit erfaßt wurden. Aber die Übereinstimmung ist mehr zufällig, nicht periodisch durchgehend und ohne deutliche Anhaltspunkte dafür, daß eine tertiäre Serie zugrunde liegt. Überdies scheint es Henri lediglich durch Annahme dieser dritten Frequenz 121 cm^{-1} zu gelingen, die vier Serien seiner ersten Analyse (Journ. d. phys. et le Radium):

$$\nu = 37703 + (921{,}4 \cdot n) - (159 \cdot p + 2\,p^2) + 2\,(m^2 - q^2), \quad (1)$$

$$\nu = 37494 + (921{,}4 \cdot n) - (159 \cdot p + 2\,p^2) + 2\,(m^2 - q^2), \quad (2)$$

$$\nu = 37613 + (921{,}4 \cdot n) - (159 \cdot p + 2\,p^2) + 2\,(m^2 - q^2), \quad (3)$$

$$\nu = 37426 + (921{,}4 \cdot n) - (166 \cdot p) + 2\,(m^2 - q^2) \quad (4)$$

in die zuletzt aufgestellten Bandkantenformeln (Str. d. mol.) zusammenzufassen:

$$\text{A. } \nu = 37483{,}5 + (924 \cdot n) - (164{,}5 \cdot p) + (121 \cdot q),$$

$$\text{B. } \nu = 38612{,}4 + (921{,}7 \cdot n) - (162 \cdot p) + (121 \cdot q).$$

[In den Hauptzügen sind B. mit (1) und A. mit (2) identisch.] Ob dieses Vorgehen mehr als nur formalen Sinn hat, ist aus den Publikationen Henris nicht ersichtlich.

§ 4. Fluoreszenz von festem Benzol bei -180^0 und -259^0. Das Fluoreszenzspektrum von festem Benzol wurde mit einem Spektrographen größerer Dispersion als der von Reimann verwandten bei der Temperatur von -180 und -259^0 aufgenommen. Zur Erregung diente das ultraviolette Kontinuum der Wasserstofflampe. Die für eine Aufnahme erforderliche Belichtungszeit reduzierte sich dabei auf etwa 15 Minuten,

* Da man bei der überaus großen Regelmäßigkeit im gesamten Spektrum die Parallelität der beiden Serien voraussetzen kann, würde sich auch umgekehrt in Anlehnung an die Serie I die für die Serie II getroffene Zuordnung ergeben.

während unter sonst gleichen Bedingungen mittels Quecksilberlampe 4 bis 5 Stunden erforderlich waren.

Das durch kontinuierliche Strahlung erregte Spektrum bei -180^0 (Tabelle 5 und Fig. 3) ist etwas vollständiger und auch klarer als das durch die Hg-Linie 2537 erregte, da keine überstrahlenden Linien stören. Im übrigen stimmen aber die beiden Bandenspektren vollständig überein*. Zwei Reihen intensiver Banden treten hervor: einerseits die Serie der Hauptmaxima $F, E, D, \ldots$ und andererseits die Serie der sekundären Maxima $e, d, c, \ldots$ Alle sich entsprechenden Banden des Spektrums haben untereinander den für die Fluoreszenz von Benzol typischen Frequenzabstand von $\sim 1000\,\mathrm{cm}^{-1}$. Eine deutliche Übereinstimmung mit der

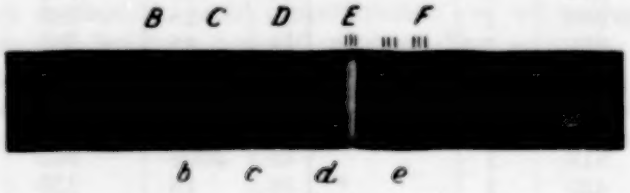


Fig. 3. Fluoreszenz von Benzol bei -180^0 [kontinuierlich erregt].

Ramanfrequenz $\sim 600\,\mathrm{cm}^{-1}$ zeigt sich in dem gegenseitigen Abstand der Maxima $e - E$, $d - D, \ldots$ Leider verhindert die unbefriedigende Meßgenauigkeit und die relativ geringe Anzahl der Banden, weitere Beziehungen zu Ramanfrequenzen festzustellen.

Die Abkühlung auf -259^0 bringt in dieser Hinsicht im Gegensatz zur Absorption keinerlei Verbesserung. Denn das Fluoreszenzspektrum zeigt bei -259^0 nicht, wie man infolge der Temperaturerniedrigung erwarten sollte, durch Aufspaltung der Banden mehr Struktur als das Spektrum bei -180^0. Im wesentlichen sind nur die Maxima $e, d, \ldots$ und $E, D, \ldots$ zu beobachten. Sie sind allerdings etwas schmaler geworden. Aber die zwischen ihnen gelegenen, bei -180^0 relativ zahlreich und deutlich hervortretenden Teilbanden lassen sich nur schwach erkennen oder fehlen ganz. Trotz mehrfacher Belichtungszeit waren die Zwischenbanden nicht mit gleicher Deutlichkeit wie bei -180^0 zu erhalten. Andererseits konnten die Hauptbanden F und E stets — selbst nach kurzer Belichtung — auf

* Auch die kontinuierlich erregte Dampffluoreszenz zeigt keinen Unterschied gegenüber der mit Hg-Linie 2537 erregten. P. Pringsheim und A. Reimann (ZS. f. Phys. **29**, 115, 1924) konnten ebenfalls weitgehende Unabhängigkeit von der Erregungsart feststellen. Die von C. V. Shapiro in Nature **127**, 372, 1929 gegebene Seriendarstellung, nach welcher die durch die Hg-Linie 2537 erregte Fluoreszenz als „Resonanzspektrum" aufzufassen wäre, kann daher nicht zutreffend sein.

Tabelle 5. Fluoreszenz von kristallisiertem Benzol bei — 180° mit der Wasserstofflampe erregt.

Nr.	λ	1/λ	Int.	Bemerkungen	Nr.	λ	1/λ	Int.*	Bemerkungen
1	2686	37 219	5	*F* ?*	19	2834	35 275	10	*D* *
2	91	150	4		20	43	164	3	
3	95	108	2	*	21	49	090	2	
4	2700	026	2		22	53	040	1	*
5	12	36 862	6	*e* *	23	60	34 955	1	
6	17	794	1		24	68	857	3	*c* *
7	24	700	1		25	73	797	1	
8	56	274	11	*E* *	26	78	736	2	
9	61	208	5		27	97	508	1	
10	66	143	3		28	2904	425	1	*
11	72	064	2	*	29	21	225	8	*C* *
12	78	35 986	1		30	28	143	2	
13	85	896	5	*d* *	31	35	062	1	*
14	89	845	1		32	41	33 992	1	
15	94	780	3		33	56	820	2	*b* *
16	99	716	4		34	62	751	2	
17	2815	513	1		35	3008	235	1	*B* *
18	22	425	1	*	36	15	158	1	

Absorptionsaufnahmen beobachtet werden, falls stärkere Schichtdicken von 20 bis 50 μ verwendet wurden.

Bei den Fluoreszenzaufnahmen wurde von vorn erregt. Obwohl die Spektren im Gegensatz zu Aufnahmen mit Quecksilberlicht klar und nur sehr wenig vom Kontinuum überstrahlt sind, konnten keine Fluoreszenzbanden im langwelligen Teil des Absorptionsgebietes aufgefunden werden. Das Fluoreszenzspektrum von festem Benzol bricht auf seiner kurzwelligen Seite mit der Bande *F* scharf ab, so daß sich also die Spektralgebiete der Fluoreszenz und Absorption nicht überschneiden, während dies für den Dampf noch merklich zutrifft.

Auch das Fluoreszenzspektrum des festen Benzols besitzt, wie schon A. Reimann festgestellt hat, eine große Ähnlichkeit mit dem des dampfförmigen Benzols. Beide unterscheiden sich, wie die Absorptionsspektren, durch ihre Intensitätsverteilung, so daß eine scheinbare Verschiebung von der gleichen Größe wie in Absorption, nach Reimann 240 cm^{-1}, der starken Hauptbanden gegeneinander besteht. Man gewinnt auch hier den Eindruck, daß sich vielleicht die starken Banden des festen Benzols mit den Dampfbanden der Reimannschen Serie II:

$$\nu = 39000 - 1000 \cdot n - 163 \cdot p$$

decken. Die nachstehende Tabelle 6 zeigt den durchgeführten Vergleich.

* Diese Banden stimmen mit solchen der Dampffluoreszenz überein, die Reimann in seine Serie II: $\nu = 39400 - 1000 \cdot n - 163 \cdot p$ eingeordnet hat.

Tabelle 6. Vergleich des Fluoreszenzspektrums von festem Benzol mit der Serie II des Dampfspektrums. (Wellenlängen in Å.)

n / p	F 2		E 3		D 4		C 5		B 6	
	Dampf	fest	Dampf	fest	Dampf	fest	Dampf	fest	Dampf	fest
0	2675	—	2749	—	2825	2822 (1)	2907	2904 (1)	2996	—
1	2686	2686 (5)	2759	2756 (11)	2838	2834 (10)	2920	2921 (8)	3007	3008 (1)
2	2698	2695 (2)	2772	2772 (2)	2851	2853 (1)	2933	2935 (1)	—	—
3	2710	2712 (6)	2785	2785 (5)	2864	2868 (3)	2948 2950	2956 (2)	3038	—

(Die Zahlen in Klammern sind geschätzte Intensitäten. Die Intensitätsangaben von Reimann bedeuten: nicht unterstrichen = schwach; einfach unterstrichen = ziemlich kräftig; doppelt unterstrichen = stark.

Die Dampfbanden $p = 1$; $n = 2, 3, \ldots$ sind die stärksten und als „Hauptbanden" dieser Serie II anzusehen. Reimann hat aus formalen Gründen die Einordnung so getroffen, daß negative Werte der Laufzahlen n und p nicht vorkommen.)

Die Übereinstimmung läßt sich allerdings wegen der gröberen und zum Teil nur schwach sichtbaren Struktur der Fluoreszenzspektren in Einzelheiten nicht so weit verfolgen und präzise feststellen wie in Absorption.

§ 5. Besprechung der Ergebnisse. Die Gruppen b, c, ... des Absorptionsspektrums korrespondieren, wie gezeigt wurde, mit der Feinstruktur der Dampfbanden. Analog gebaut sind die mit b', c', ... bezeichneten. Die Aufspaltung dieser Bandengruppen kann schwerlich einer Molekülrotation zuzuschreiben sein, wie Henri für den Dampf annimmt. Durch den Kristallverband sind die Rotationsmöglichkeiten sicherlich unterbunden. Daß diese Struktur durch Überlagerungen einer Reihe von Kernschwingungen zustande kommt, ist eher denkbar. Die Zahl der möglichen Grund- und Kombinationsfrequenzen in dem aus zwölf Atomen bestehenden Benzolmolekül ist jedenfalls groß. Sie könnte wohl auch eine so dichte Feinstruktur bedingen, wie sie von V. Henri im Dampfspektrum ausgemessen wurde.

Es steht vorläufig noch nicht fest, welche weiteren Frequenzen außer $\sim 1000\,\mathrm{cm}^{-1}$ für den normalen Zustand und $\sim 920\,\mathrm{cm}^{-1}$ für den aktivierten Zustand in Frage kommen. So bleibt z. B. offen, ob die im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum hervortretende Unterperiode von $\sim 160\,\mathrm{cm}^{-1}$ als Grund- oder Differenzfrequenz anzusehen ist. Im Raman- bzw. Ultrarotspektrum wurde die Frequenz $\sim 160\,\mathrm{cm}^{-1}$ nicht beobachtet.

Dagegen liefern Frequenzkombinationen* fast den gleichen Wert. Soweit sich übersehen läßt, scheint die Kombination der Ultrarotfrequenz 770 mit der Absorptionsfrequenz 920 die wahrscheinlichste zu sein. Die nicht im Ramanspektrum auftretende Frequenz 770 gehört dem aktivierten Zustand an. Dadurch sind zwei Bandenfolgen gegeben mit den Perioden ~ 920 und $\sim 770\,\mathrm{cm}^{-1}$. Sie umfassen tatsächlich sämtliche Banden der Serie I ($\nu = 38355 + n \cdot 924 - p \cdot 152$). Die Doppelbanden der Serie II ($\nu = 38612 + n \cdot 922 - p \cdot 162$) könnten durch Übergänge von dem um $\sim 1000\,\mathrm{cm}^{-1}$ nächst höheren Niveau des normalen zu sämtlichen Niveaus des aktivierten Zustandes entstehen. Denn beide Serien lassen sich in die Formel:

$$\nu = \nu_0 + 924\, n_1' + 772\, n_2' - 995\, n_1''$$

zusammenfassen, wobei n' und n'' die Quantenzahlen des erregten bzw. normalen Zustandes sind. Die gemessenen relativen Bandenabstände stimmen mit den errechneten befriedigend überein. Wenn man weiterhin dem normalen Zustand noch eine sekundäre Kernschwingung ($n_2'' = 0, 1$) zuordnet, würde sich wohl auch die restliche Struktur des Spektrums darstellen lassen, die nicht in die Serien I und II einzureihen war. Diese Erklärung des Absorptionsspektrums entspricht im Prinzip der von Professor P. Pringsheim und mir bereits für -180^0 vorgeschlagenen, welche durch das Niveauschema der Fig. 4 charakterisiert ist**.

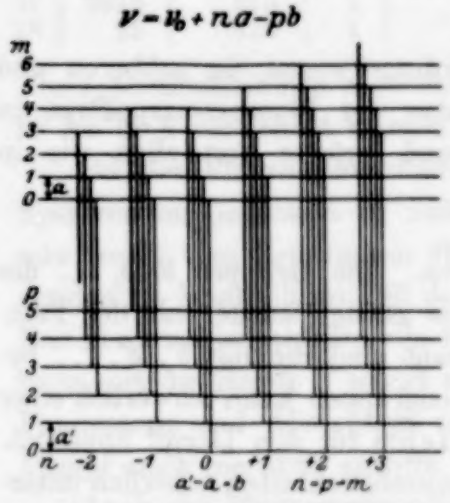


Fig. 4. Niveauschema für Benzol (nach P. Pringsheim und A. Kronenberger.)

Doch wurde von uns bereits darauf hingewiesen, daß höhere Energieniveaus im unerregten Molekül bei tiefer Temperatur kaum denkbar sind. Wenn auch die hier angegebene modifizierte Deutung nur das erste Kernschwingungsquant des Normalzustandes annimmt, so bleibt dies auf alle Fälle unvereinbar mit der bei tiefer Temperatur möglichen Energieverteilung. Nach dem Maxwellschen Verteilungssatz sind selbst

* 1020—855, 1180—1020, 924—772.

** In analoger Weise versuchte Van Heel (Communic. Phys. Lab. Univ. Leiden Nr. 55, 1925) das Fluroeszenzspektrum von Uranyl bei tiefer Temperatur zu erklären, gegen die die im folgenden angeführten prinzipiellen Bedenken naturgemäß ebenfalls zn erheben sind.

im Dampf bei Zimmertemperatur bestenfalls 1% aller Moleküle um ein Quant (1000 cm^{-1}) angeregt. Bei 14° abs. müssen sich die Moleküle im Grundzustand befinden.

Höhere Energiezustände könnten wohl sekundär durch die Einstrahlung angeregt werden. Es ist aber schwer vorstellbar, wie eine Anreicherung an angeregten Molekülen möglich sein soll. Sie müßte unwahrscheinlich stark sein, da die nach der oben genannten Formel zu $n_1'' = 1$ gehörenden Teilbanden ebenso stark sind wie die dem Grundzustand zugeordneten. Die Möglichkeit einer Anreicherung ist davon abhängig, ob die spontane Ausstrahlung ultraroter Frequenzen bei tiefer Temperatur im Kristall merklich kleiner ist als im Dampfe. Ein Grund, der diesen Zusammenhang erweisen könnte, ließ sich nicht finden. Daß induzierte Ausstrahlungsprozesse unter den störungsfreien Verhältnissen bei 14° abs. seltener sind, ist wahrscheinlicher, aber allein nicht hinreichend.

Eher scheint auf Grund der Feststellungen, daß unter verschiedenen Erregungsbedingungen das gleiche Fluoreszenzspektrum zustande kommt*, die Annahme zwischenmolekularer oder vielleicht auch innermolekularer Kopplungsvorgänge berechtigt zu sein, durch die selbst bei tiefer Temperatur infolge sekundärer Einstrahlung höhere Energieniveaus des Normalzustandes angeregt sein könnten. Jedoch lassen sich über die Natur solcher Kopplungsvorgänge noch keine haltbaren Vorstellungen gewinnen, zumal die weitgehende und durch die Ergebnisse dieser Arbeit noch stärker betonte Übereinstimmung zwischen „fest" und „dampfförmig" eine einseitige Erklärung ausschließt**.

---

* W. H. McVicker, J. K. Marsh, A. W. Stuart, Phil. Mag. **48**, 628—636, 1924; Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1351, 1924; J. A. Black, Nature **125**, 274, 1930 (Teslaentladung, Hg-Licht, Benzoldampf); P. Pringsheim und A. Reimann, ZS. f. Phys. **29**, 115, 1924 (Hg-Licht 2537, Zn- und Cd-Funken, Benzoldampf); J. Starkiewicz, Bull. Ac. Pol. Serie A, S. 287, Warschau 1929 (Hg-Licht 2537, Zn- und Cd-Funken, festes Benzol bei — 180°); A. Kronenberger, siehe § 4, (Wasserstoffkontinuum, festes Benzol bei — 180°).

** P. Pringsheim und A. Reimann glaubten die weitgehende Unabhängigkeit der Fluoreszenz von den Erregungsbedingungen für den Dampf durch Stöße zweiter Art erklären zu können. Die Untersuchung von J. Starkiewicz an festem Benzol spricht gegen diese Hypothese. Der Verfasser findet die Intensitätsverteilung im Fluoreszenzspektrum unabhängig von der Wellenlänge der monochromatischen Erregung und folgert daraus in Anlehnung an eine von P. Pringsheim ausgesprochene Annahme (Handb. d. Phys. XXIII, S. 528, 1926), daß die Unabhängigkeit von der Erregungsart auf einen unbekannten zwischenmolekularen Übertragungsmechanismus zurückzuführen sei.

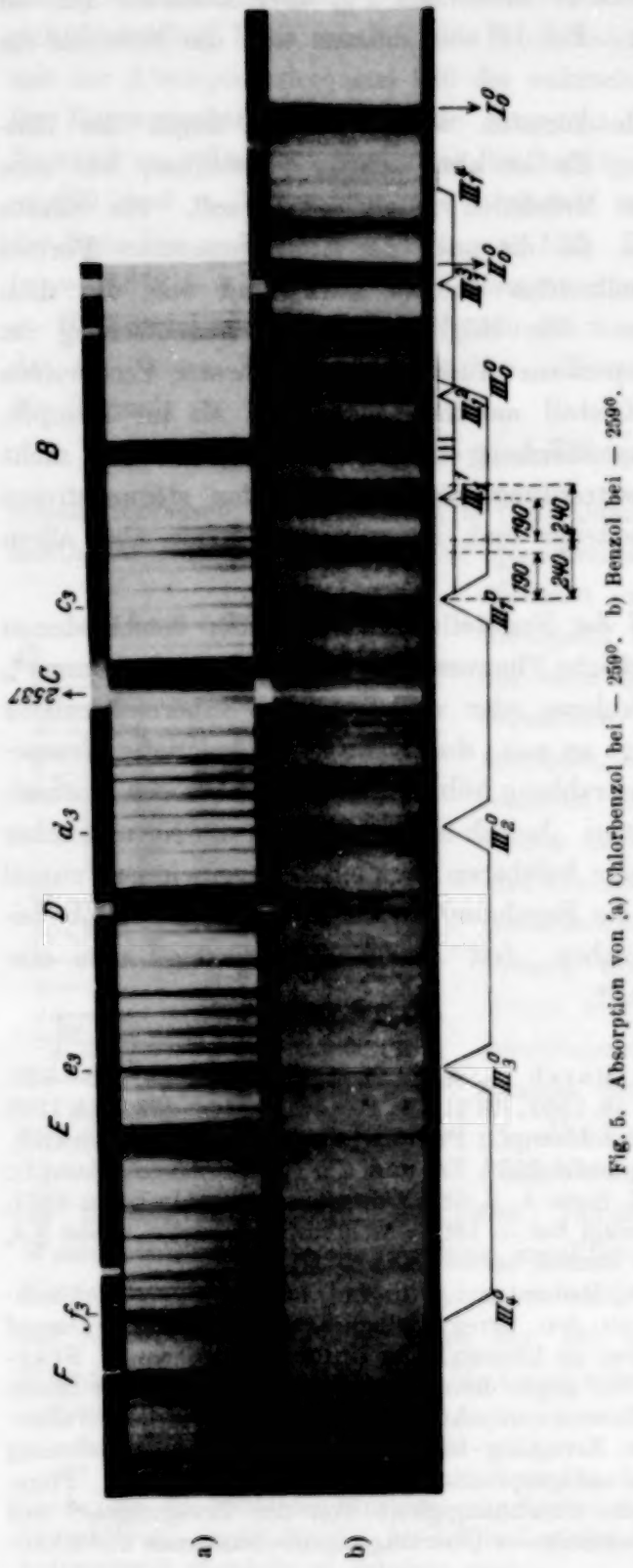


Fig. 5. Absorption von a) Chlorbenzol bei − 259°. b) Benzol bei − 259°.

II. Absorption von Chlorbenzol bei −259°.

Das Absorptionsspektrum des kristallinen Cl-Benzols (Fig. 5) kommt in seinem Strukturreichtum und in der Beschaffenheit der Banden dem Benzolspektrum sehr nahe. Gegenüber dem Spektrum des dampfförmigen Cl-Benzols hat sich, wie Fig. 6 zeigt, die Intensitätsverteilung ziemlich einschneidend geändert. Die typische Hauptperiode, die man der C—C-Schwingung im Benzolring zuschreibt*, tritt schon an und für sich bei Cl-Benzol nicht mehr so deutlich hervor wie bei Benzol. Im Spektrum des festen Cl-Benzols erscheint sie noch schwächer als im Dampfspektrum. Dagegen zeigen sich mehrfach die Frequenzabstände $\sim 240\,cm^{-1}$ und $\sim 190\,cm^{-1}$, ohne aber eine klare, größere Serienfolge zu bilden. Sie

* R. Mecke, Bandenspektren und ihre Bedeutung für die Chemie. S. 30. Berlin, Borntraeger, 1929. A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Wiener Ber. **138** (2a), 817, 1929.

stimmen mit Ramanfrequenzen überein. Man sieht ohne weiteres, daß die Veränderung der Intensitätsverteilung im Spektrum der festen Substanz

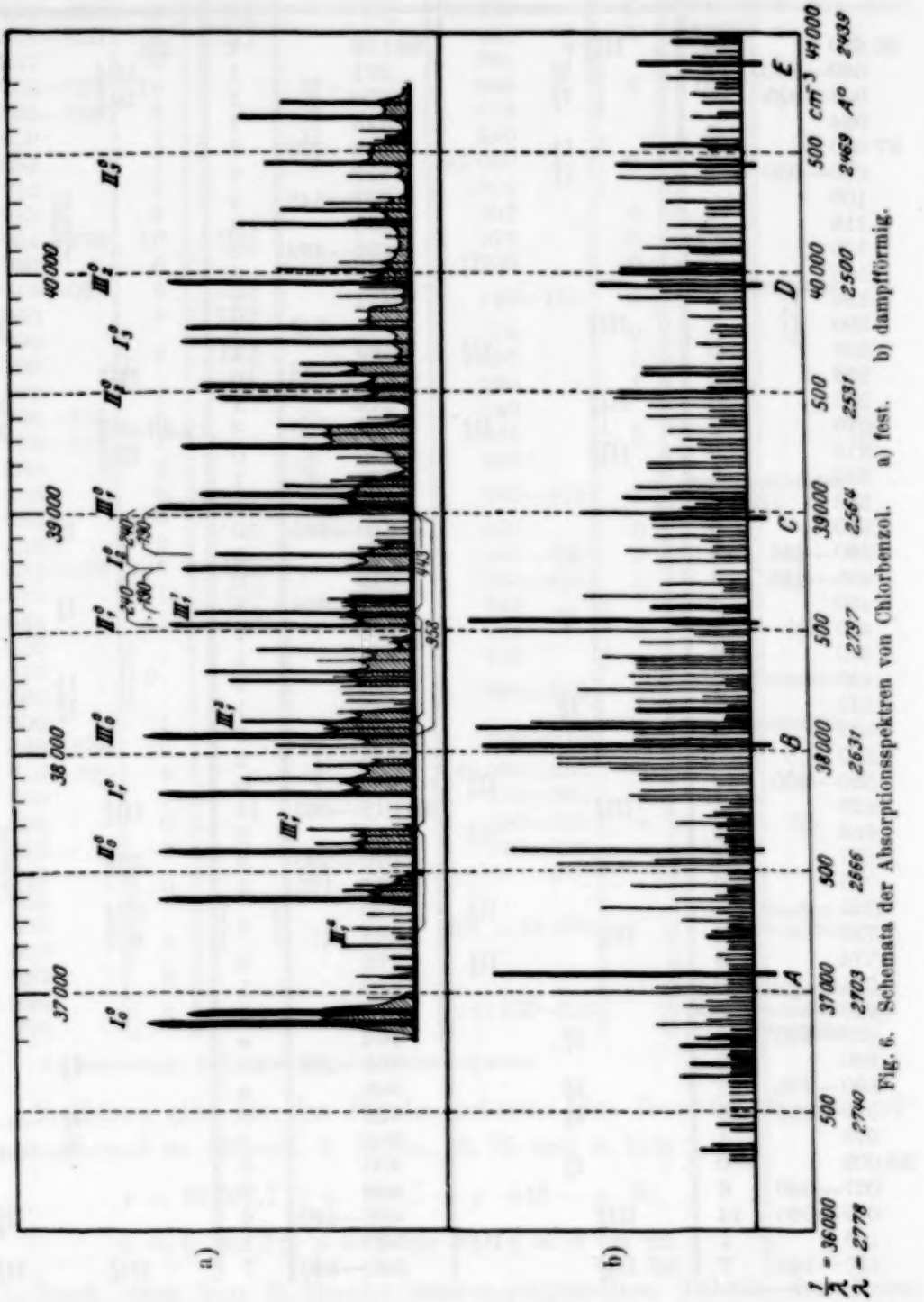


Fig. 6. Schemata der Absorptionsspektren von Chlorbenzol. a) fest. b) dampfförmig.

gegenüber dem des Dampfes durch diese beiden Frequenzen deutlich charakterisiert ist.

Tabelle 7. Absorption von Chlorbenzol bei — 260°.

1/λ	Int.	Bemerkungen	1/λ	Int.	Bemerkungen
36 810	0	III_1^5 †	38 178	2	dif. II_3^3
860—890	14	I_0^0	221	1	III_2^4
908—935	10	I_1^2	250	1	III_3^6
984	1		275	1	
37 040	2	I_2^4	293—303	8	
065—080	2	I_3^6	312	2	
100	0		337—348	9	I_2^1
118			386	4	I_3^3
145	0	II_0^1	425—439	5	I_4^5
155			460	0	
186	0		471	1	
200	2	III_0^2	525—543	11	II_1^0
223	0	II_1^3	569	1	
238	0		577—593	10	III_1^1
250	0	III_1^4	610	1	II_2^2
270	2	II_2^5	630—655	4	s.dif. III_2^3 II_3^4
312	0	III_3^6	710	0	III_3^5
330	1		722	1	
340	0		738	0	
350	0		760—785	10	I_2^0
380—405	13	I_1^1	802	0	
425—435	3		816	0	
450	2	I_2^3	826—838	5	I_3^2
460	0		868	2	
470	0		878	1	
486	0		891	1	I_4^4
535	0	I_3^5	922	1	I_5^6
552	0		940	0	
570	0		973	2	
580—600	12	II_0^0	994	0	
623	4	III_0^1	39 012—040	12	III_1^0
655	1	II_1^2	050	0	II_2^1
677	5	III_1^3	070—090	9	III_2^2 II_3^3
705	0		115—125	5	II_4^5
725	•	II_2^4	140	1	III_3^4
735	0	III_2^5	162		III_4^6
774	0	II_3^6	195	0	
791	0		220	1	
810	0		238	2	
820—840	12	I_1^0	264	•	
880	2		268—290	11	I_3^1
890—898	7	I_2^2	305	•	
945—955	5	I_3^3	328	3	I_4^3
975	1		365	4	I_5^5
38 002	0	I_4^6	400	0	
027—040	6		440	0	
060—080	14	III_0^0	468—490	6	II_2^0
105	1	II_1^1	510	1	
130—140	7	dif. III_1^2	520—540	7	III_2^1 II_3^2

† Die für Chlorbenzol durchgeführte Bandenbezeichnung, z. B. III_1^5, bedeutet: Bande der Serie III mit den Laufzahlen n (unterer Index) = 1 und p (oberer Index) = 5.

1/λ	Int.	Bemerkungen	1/λ	Int.	Bemerkungen
39 575—585	2	III_3^3 II_4^4	40 923	0	
618—625	2	III_4^2	935	0	III_4^2
657	0		951		
708—727	10	I_2^0	965	3	III_5^4
765—785	8	I_4^2	978		
810	1	I_5^4	990		
857	1	I_6^6	41 000	0	
915	2		010		
945	0		052	0	
954—970	10	III_2^0	079	0	
990	0	II_3^1	100	0	
40 015—027	6	III_3^2 II_3^3	140—155	6	mit Feinstruktur I_5^1
050	3	III_4^4	174	0	I_6^3
090	0	III_5^6	202	1	
105			250	1	
160	0		340		
203—215	6	I_4^1	348	1	II_4^0
262—275	4	I_5^3	353		
300	3	I_6^5	390—415	2	mit Feinstruktur III_5^3, III_4^1
335	0		480	0	
363	0		580—600	2	I_5^0
418	2	II_3^0	640—660	1	I_6^2
455—470	5	III_3^1 II_4^2	740		
515	1	III_4^3	751	0	I_7^4
545	1	III_5^5	759		
560			830—855	1	mit Feinstruktur III_4^0
570	0		890—910	0	mit Feinstruktur III_5^2
580			42 080—100	*	I_6^1
600	1		270—290	*	III_5^1
648—668	6	I_4^0	490—520	*	I_6^0
710—725	4	I_5^2	740—760	*	III_5^0
760	0	I_6^4			
785	0				
810	0				
845	0				
855			bis ~ 43 000		sind Banden noch erkennbar
865	*	I_7^6			
875					
887	2				
896	5	III_3^0 II_4^1	≈44160—210		langwellige Grenze der kontinuierlichen Absorption
908					

Anmerkung: Intensität (*) = äußerst schwach.

V. Henri gibt für das Bandenspektrum des Dampfes die folgende Kantenformel an (Struct. d. Molec., S. 75 und S. 112):

$$\nu = 37066{,}7 + n \cdot 963{,}7 - p \cdot 443 - q \cdot 60,$$

$$n = 0 \text{ bis } 7; \quad p = 0 \text{ bis } 6; \quad q = 0 \text{ bis } 22.$$

Nach einer von R. Mecke zusammengestellten Tabelle der Kernschwingungsfrequenzen mehratomiger Moleküle* soll die Frequenz (443),

* Handb. d. Phys. XXI, S. 551, Tabelle 18.

Tabelle 8.

Seriendarstellung des Absorptionsspektrums von Chlorbenzol bei — 259°.

Serie I: $\nu = 36870 + n(964 - 4 \cdot n) - 443 \cdot p$.

p \ n		0	1	2	3	4	5	6	7
0	ber.	36 870	37 830	38 792	39 726	40 662	41 590	42 510	
	beob.	860—890 (14)	820—840 (12)	760—785 (10)	708—727 (10)	648—668 (6)	580—600 (2)	490—520 (•)	
1	ber.		37 387	38 349	39 283	40 219	41 147	42 067	
	beob.		380—405 (13)	337—348 (9)	268—290 (11)	203—215 (6)	140—155 (6)	080—100 (•)	
2	ber.		36 944	37 906	38 840	39 776	40 704	41 624	
	beob.		908—935 (5)	890—898 (7)	826—838 (5)	765—785 (8)	710—725 (4)	640—660 (1)	
3	ber.			37 463	38 397	39 333	40 261	41 181	
	beob.			450 (2) 460 (0)	386 (4)	328 (3)	262—275 (4)	174 (0)	
4	ber.			37 020	37 954	38 890	39 818	40 738	41 750
	beob.			040 (1)	945—955 (5)	891 (1)	810 (1)	760 (0)	740 751 759 (0)
5	ber.				37 511	38 447	39 375	40 295	
	beob.				535 (0)	425—439 (5)	365 (4)	300 (3)	
6	ber.				37 068	38 004	38 932	39 852	40 864
	beob.				065—080 (2)	002 (0)	922 (1)	857 (1)	865 875 (•)

Serie II. $\nu = 37585 + n(964 - 6n) - 443 \cdot p$.

n / p		0	1	2	3	4
0	ber.	37 585	38 543	39 489	40 423	41 345
	beob.	580—600 (12)	525—543 (11)	468—490 (6)	418 (2)	340 348 353 (1)
1	ber.	37 142	38 100	39 046	39 980	40 902
	beob.	145 155 (0)	105 (1)	050 (0)	990 (0)	908 (?) †
2	ber.		37 657	38 603	29 537	40 459
	beob.		655 (1)	610 (1)	520—540 (?)	455—470 (?)
3	ber.		37 214	38 160	39 094	40 016
	beob.		223 (0)	178 (2)	070—090 (?)	015—027 (?)
4	ber.			37 717	38 651	39 573
	beob.			725 (•)	630—655 (?)	573—585 (?)
5	ber.			37 274	38 208	39 130
	beob.			270 (2)	?	115—125 (5)
6	ber.				37 765	38 687
	beob.				764 (0)	?

† Diese Banden konnten nicht beobachtet werden, weil sie in breite, unaufgelöste Banden einer anderen Serie fallen (hauptsächlich Serie III).

Serie III: $v = 38\,068 + n \cdot (964 - 6 \cdot n) - 443 \cdot p$.

p \ n		0	1	2	3	4	5
0	ber.	38 068	39 026	39 972	40 906	41 828	42 738
	beob.	060—080 (4)	012—040 (12)	954—970 (10)	896 908 (5)	830—855 (1)	740—760 (•)
1	ber.	37 625	38 583	39 529	40 463	41 385	42 295
	beob.	623 (4)	577—593 (10)	520—540 (7)	455—470 (5)	390—415 (2)	270—290 (•)
2	ber.	37 182	38 140	39 086	40 020	40 942	41 852
	beob.	200 (2)	130—140 (7)	070—090 (9)	015—027 (6)	935 (0)	890—910 (0)
3	ber.		37 697	38 643	39 577	40 499	41 409
	beob.		677 (5)	630—655 (4)	575—585 (2)	515 (1)	390—415 (?)
4	ber.		37 254	38 200	39 134	40 056	40 966
	beob.		250 (0)	221 (1)	140 (1)	050 (3)	951 965 978 (3)
5	ber.		36 811	37 757	38 691	39 613	40 523
	beob.		810 (0)	735 (0)	710 (0)	618—625 (2)	545 (1)
6	ber.			37 314	38 248	39 170	40 080
	beob.			312 (0)	250 (1)	162 (1)	090 105 (0)

vielleicht auch (60) dem Normalzustand zugehören. Es sei darauf hingewiesen, daß die Summe und Differenz der Ramanfrequenzen (240) und (190) fast die gleichen Werte ergeben.

Das Bandenspektrum des kristallinen Cl-Benzols bei — 259° läßt sich formal in ganz analoger Weise wie das Dampfspektrum analysieren. Jedoch tritt gegenüber der Dampfkantenformel bei der Hauptfrequenz ein quadratisches Glied hinzu. Es ergeben sich drei Serien:

$$\text{I.}\quad \nu = 36870 + n\,(964 - 4\cdot n) - 443\cdot p,\quad n = 0 \text{ bis } 7,\quad p = 0 \text{ bis } 6;$$
$$\text{II.}\quad \nu = 37585 + n\,(964 - 6\cdot n) - 443\cdot p,\quad n = 0 \text{ bis } 4,\quad p = 0 \text{ bis } 6;$$
$$\text{III.}\quad \nu = 38068 + n\,(964 - 6\cdot n) - 443\cdot p,\quad n = 0 \text{ bis } 4,\quad p = 0 \text{ bis } 6.$$

Die Tabelle 4 zeigt die errechneten Werte in befriedigender Übereinstimmung mit den beobachteten. Die überwiegende Mehrzahl der stärkeren Banden konnte eingeordnet werden (siehe Tabelle 3) mit Ausnahme der starken Bande = 38300 cm^{-1}, die in keine der drei Serien paßt. Die Banden der Serie II sind relativ schwach und fallen zum Teil mit den breiten und weitaus stärkeren Banden der Serie III eng zusammen. Sie sind dann nicht zu beobachten.

Daß abweichend vom Dampf im Kristall die Kernschwingung (964) anharmonisch verläuft, dürfte auf den Einfluß der zwischenmolekularen Gitterkräfte zurückzuführen sein, die auf das in seinem Ringaufbau durch die Substitution deformierte Chlorbenzol in höherem Grade einwirken müssen als auf das symmetrische Benzolmolekül. Die angegebenen Werte der Konstanten des quadratischen Gliedes sind ziemlich ungenau, da man die „Nullinien" der Banden infolge ihrer Breite nicht bestimmen kann. Es ist möglich, daß sie sämtlich gleich groß sind, da die Hauptfrequenz (964) wahrscheinlich etwas verschieden für die drei Serien ist. Denn im allgemeinen wird durch den Einfluß des Substituenten der weitgehend symmetrische Aufbau des Benzolringes mehr oder minder deformiert, wodurch die typische Hauptschwingung je nach der Art der Substituierung sich in mehrere Grundschwingungen aufspaltet. Diese Aufspaltung ist bei den Monoderivaten verhältnismäßig klein*. Das Bandenspektrum des festen Cl-Benzols läßt geringe Unterschiede (Größenordnung ~ 20 cm^{-1}) vermuten. Sie sind aber bei der erreichbaren Meßgenauigkeit nicht sicher festzustellen.

Es ist durchaus denkbar, daß die drei formalen Serien durch Annahme sekundärer Kernschwingungsfrequenzen für den normalen und aktivierten Zustand weiter zusammengefaßt werden können. Jedoch haben die in

* R. Mecke, Handb. d. Phys. XXI, S. 552.

dieser Richtung unternommenen Versuche keine befriedigende Aufklärung in den komplizierten Sachverhalt gebracht, zumal nicht sicher feststeht, welche der beiden Serien I und III als die primäre anzusehen ist. Soweit die geringfügigen Intensitätsunterschiede eine Entscheidung ermöglichen, könnte es allenfalls die Serie III sein. Die Serie II würde sich wohl durch die Ramanfrequenz (~ 240), [vielleicht auch (~ 707)] mit der Serie I verknüpfen lassen.

Gegenüber der Serie des Dampfspektrums ($\nu_0 = 37067\ \mathrm{cm}^{-1}$) ist die Serie I ($\nu_0 = \sim 38070\ \mathrm{cm}^{-1}$) um $\sim 197\ \mathrm{cm}^{-1}$ nach Rot, die Serie III ($\nu_0 = \sim 38068\ \mathrm{cm}^{-1}$) um $1000\ \mathrm{cm}^{-1}$ nach Violett verschoben. Die Frequenzen (191) und (1000) treten im Ramanspektrum stark hervor.

Das Absorptionsspektrum von Cl-Benzol bei -259^0 besitzt entsprechend der geringfügigen Modifikation durch die einfache Substituierung noch gemeinsame Züge mit dem von Benzol bei -259^0. Z. B. ist die in Fig. 5 durch Punkte gekennzeichnete Bandengruppe des Cl-Benzols, die sich in ihrer Beschaffenheit klar von allen übrigen abhebt, hinsichtlich ihrer Lage und Struktur weitgehend identisch mit der langwelligsten Hauptgruppe *B* des Benzolspektrums. Analoge Übereinstimmungen zeigen auch die mit den Benzolgruppen *D*, *C*, ... korrespondierenden Banden des Chlorbenzols. Sie werden jedoch um so schlechter, je kurzwelliger die Gruppen liegen.

Der Deutung der an Chlorbenzol gewonnenen Feststellungen stellen sich die gleichen prinzipiellen Schwierigkeiten entgegen, die für Benzol angeführt sind. Jedenfalls ist auch für Cl-Benzol erwiesen, daß die Oszillationsterme für die „feste" und „dampfförmige" Phase identisch sind. Die Übereinstimmung von Ramanfrequenzen mit den relativen Frequenzabständen, um welche die Absorptionsmaxima der festen Substanz gegenüber denen des Dampfes verlagert sind, weisen darauf hin, daß der Unterschied zwischen den Spektren beider Phasen im wesentlichen in der verschiedenen Intensitätsverteilung infolge veränderter Übergangswahrscheinlichkeiten beruht.

III. Kristalliner und amorpher Zustand. Absorption von Metaxylol.

Von Benzolderivaten wurden im festen Zustand bei tiefer Temperatur noch Jodbenzol, Toluol und die isomeren Xylole untersucht. Ihre im Aufbau komplizierten Spektren zeigen aber im Vergleich zu denen von Benzol und Cl-Benzol keine Feinstruktur. Die Banden sind sehr breit und diffus, so daß eine Analyse der Spektren undurchführbar war. Da-

gegen gelang es, festzustellen, wodurch bis zu gewissem Grade der Mangel an Feinstruktur und die diffuse Beschaffenheit der Banden bedingt ist.

Absorptionsspektren, die mit der gleichen absorbierenden Schicht und bei gleicher Temperatur, aber zu verschiedenen, etwa 30 Minuten auseinanderliegenden Zeitpunkten aufgenommen sind, zeigen ein merklich verschiedenes Aussehen. Die Unterschiede rühren daher, daß die absorbierende Substanz beim Einfrieren nur zu einem verhältnismäßig geringen Teil auskristallisiert und im übrigen durch Unterkühlung in den amorphen Zustand überführt ist. Das sofort nach dem Einfrieren aufgenommene Spektrum entspricht also der amorphen Phase und das später aufgenommene dem kristallinen Zustand, da inzwischen durch den fortschreitenden Kristallisationsprozeß die Umbildung vollzogen ist. Die beiden Phasen existieren stets gleichzeitig im Medium, und die Gestalt des Spektrums wird demgemäß bestimmt durch die prozentuale Verteilung auf die Moleküle der absorbierenden Schicht.

Die beiden Zustandsphasen können durch folgende Merkmale unterschieden werden:

A. Man kann mit bloßem Auge an der Absorptionsschicht beobachten:

1. Die kristallisierten Teile der Schicht heben sich im schräg zur Schichtebene durchfallenden Licht als weiße, typische Kristallblumen ab. Die amorphen Teile sind leicht an der bläulichweißen, milchigen und strukturlosen Form erkennbar.

2. Im erregenden ultravioletten Licht lumineszieren fast vollständig auskristallisierte Schichten sehr deutlich im Sichtbaren, vorwiegend amorphe hingegen äußerst schwach.

Das beobachtete Lumineszenzlicht rührt, wie im folgenden Kap. IV eingehend gezeigt wird, von der Phosphoreszenz der Xylole.

An größeren Mengen amorpher Substanz, als sie in den benutzten Absorptionsschichten enthalten waren, wurde in einer besonderen Versuchsreihe festgestellt, daß die anfänglich schwache Phosphoreszenz in ihrer Intensität sehr stark zunahm, sobald vollständige Kristallisation eingetreten war. Demnach ist die an der amorphen Substanz beobachtete Phosphoreszenz in erster Linie auf die stets vorhandenen Kristallkeime zurückzuführen. Daß der amorphe Zustand die Phosphoreszenzfähigkeit des Stoffes gänzlich unterbindet, kann hieraus nicht gefolgert werden. Dies ist auch keineswegs wahrscheinlich.

B. In der Verschiedenheit der Spektren bietet sich die sicherste Unterscheidungsmöglichkeit zwischen beiden Zuständen.

1. Die Banden des Spektrums der kristallinen Substanz sind gegenüber dem mehr strukturlosen Spektrum der amorphen Phase zahlreicher, merklich schärfer und zum Teil in Komponenten aufgelöst. Vor allem unterscheiden sich die Spektren durch die zum Teil weitgehend veränderte Intensitätsverteilung.

2. Bemerkenswert ist der Umstand, daß die Grenze der am kurzwelligen Ende des Bandenspektrums anschließenden kontinuierlichen Absorption für die kristalline Phase etwas weiter nach kurzen Wellen zu liegt und schärfer ist als für die amorphe Phase.

Im Interesse einer besseren Klarstellung der bei diesen Erscheinungen wirksamen Faktoren wäre eine analoge Untersuchung an einem organischen Stoffe erwünscht, dessen Spektren für möglichst sämtliche Aggregatzustände genügend sicher analysiert sind, um aus dem Vergleich der den verschiedenen Phasen entsprechenden Spektren Schlüsse ziehen zu können.

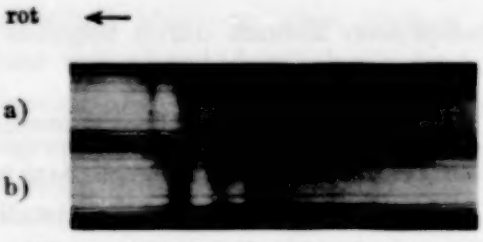


Fig. 7. Absorption von Metaxylol bei — 180°.
a) Kristalliner Zustand. b) Amorpher Zustand.

Das am nächsten liegende Benzol läßt sich nicht auf die zumindest erforderliche Temperatur — 180° unterkühlen. Die Unterkühlungsfähigkeit aromatischer Stoffe* wird durch ihre Konstitution bestimmt. Die Neigung zur Unterkühlung wächst mit der Zahl der angegliederten Hydroxylgruppen. Die Metaderivate des Benzols lassen sich besser unterkühlen als die Ortho- und diese wieder besser als die Paraderivate.

Tatsächlich sind die Gegensätze zwischen „amorph" und „kristallin" am deutlichsten bei m-Xylol zu beobachten, und zwar lassen sie sich bei — 180° besser feststellen als bei — 260°, da bei der tieferen Temperatur der Kristallisationsprozeß sehr schnell verläuft. Fig. 7 zeigt die Spektren beider Zustände von m-Xylol bei — 180°. Zum Vergleich sind nun auch die Spektren der dampfförmigen, amorphen und kristallinen Phase zusammengestellt worden. Die Tabelle 5 gibt die Lage der Banden und ihre Intensität (in geschätzten Einheiten) an. In Fig. 8 sind die Schemata

* Handb. d. Phys. X, S. 80.

der Spektren wiedergegeben. Sie zeigt nur den langwelligen Teil der Spektren, soweit sich die Banden erkennen und ausmessen lassen.

Die Übereinstimmung zwischen den Spektren der festen und dampfförmigen Phase von Benzol und Cl-Benzol lassen, wie gesagt, vermuten, daß die „Verschiebung" der Spektren nicht reell ist, sondern durch eine andere Intensitätsverteilung vorgetäuscht wird. Der anschauliche Vergleich der Metaxylolspektren bestärkt diese Annahme. Wenn man die Spektren in verschiedenen Lagen zur Deckung bringt, so ist die Übereinstimmung zweifellos am besten in der unverschobenen Lage. Dies zeigt

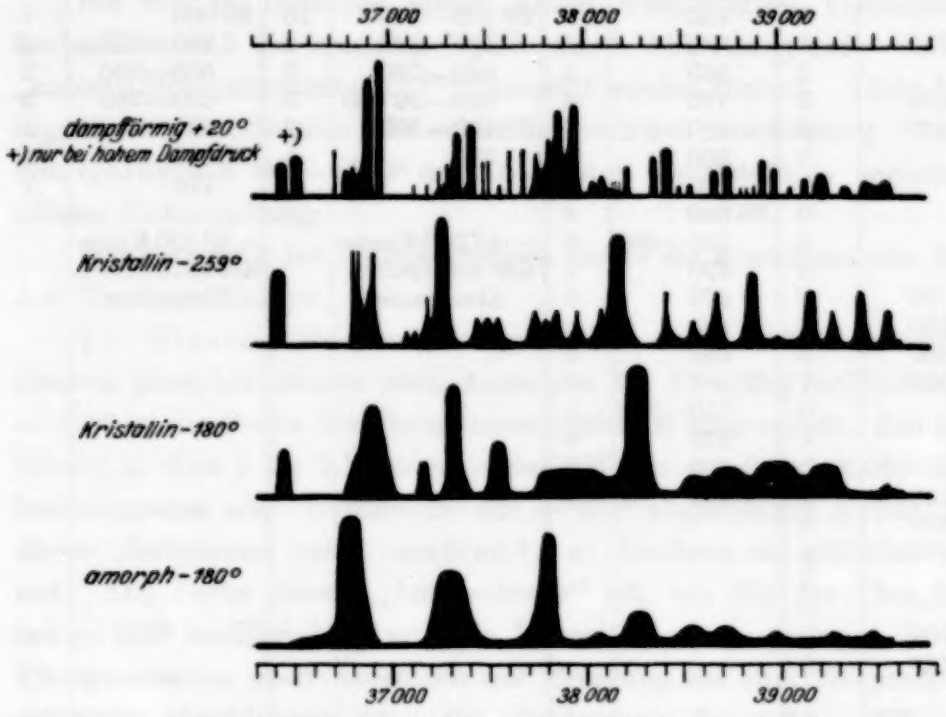


Fig. 8. Schemata der Absorptionsspektren von Metaxylol.

sich unmittelbar bei den langwelligen Bandengruppen $\sim$ 36500, $\sim$ 36900, $\sim$ 37300 und $\sim$ 37850 cm^{-1}. Ihre Intensitätsverteilung ist in den Spektren der amorphen und dampfförmigen Substanz bemerkenswert ähnlich. Die langwelligste Absorptionsbande $\sim$ 36500 cm^{-1} kommt in beiden nur schwach hervor. Im Dampfspektrum erscheint sie erst bei hohem Druck, wobei aber das anschließende Bandenspektrum in eine vollkommen kontinuierliche Absorption übergeht. In den Spektren des kristallinen m-Xylols tritt sie stets ziemlich stark auf. Wie aus Fig. 8 ohne weiteres zu ersehen ist, ändern sich auch die Intensitäten der anderen korrespondierenden Bandengruppen. Beim Übergang zum kristallinen Zustand werden allgemein

Tabelle 9. Absorptionsspektren von m-Xylol in verschiedenen Aggregatzuständen.

Dampf		Kristallin bei — 259°		Kristallin bei — 180°		amorph bei — 180°	
1/λ cm^{-1}	Int.	1/λ cm^{-1}	Int.	1/λ cm^{-1}	Int.	1/λ cm^{-1}	Int.
36 430—480 *	3	36 400—470	7	36 410—500	4	36 450—700	1
500—560	4	820	8	770 Kante	8	720—900	10
710—730	4	840	8	900 Max.		37 150 Kante	7
760—800	2	930	6	37 020 Kante		300 Max.	
800—840	2	37 080	2	140—180	2	440 Kante	
840—920	8	140	2	280—360	9	700 Kante	9
930—970	0	200	4	500—600	5	800 Max.	
37 130	0	230—320	10	740—38 060	3	850 Kante	
200	0	440	3	38 200—340	10	38 060	1
260	1	500	3	500—600	2	220—320	3
300	2	560	3	680—780	3	500—580	2
330—360	5	740	4	900—39 060	3	680—780	2
400—440	6	800	3	39 160—300	3	960	1
485	3	860	4	560	1	39 260	1
517	3	960	4			470	1
570	0	38 090	4				
620	4	140—280	9	~ 44 300 Kante		~ 43 800 Kante	
690	4	420	5	der kontinuierl.		der kontinuierl.	
730—780	4	570	3	Absorption		Absorption	
800—830	5	680	5				
850—890	6	860	6				
915—970	7	39 000	1				
38 040	0	110—200	5				
090	1	270	4				
150-165-180	Tr. 0	410	5				
200—240	2	560	4				
340—370	3						
400—460	4						
490	0						
550	0						
650—700	2						
720—770	2						
810	0						
835	0						
880	0						
900—940	3						
960—39 000	2						
39 070	0						
120—160	1						
180—260	1						
320—380	0						
430—500	1						
500—580	1						

die schwächeren Banden der dampfförmigen und amorphen Phase stärker und die stärkeren schwächer.

* Erscheint nur bei großen Dampfdichten.

Die Intensitätsmaxima im Bandenspektrum bei — 259° fallen mit Dampfbanden zusammen ($1/\lambda = 37260$, — 300; 38150, — 165, — 180; 38810, — 835, — 880 cm^{-1}), die sich in ihrem gesamten Charakter* auffällig von allen übrigen unterscheiden. Im Gegensatz zu den sonst diffusen breiten Banden sind sie sehr schmal und scharf.

IV. Phosphoreszenz der Xylole bei tiefer Temperatur.

Organische Substanzen zeigen allgemein bei tiefer Temperatur relativ lang nachleuchtende Phosphoreszenz. Ältere Arbeiten von E. Goldstein** und G. v. Kowalski*** haben ein umfangreiches Beobachtungsmaterial geliefert.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Versuchen wurde beobachtet, daß die isomeren Xylole durch Abkühlung auf — 259° in den „unteren Momentanzustand"**** versetzt werden können. Diese bisher an organischen Substanzen sehr selten beobachtete Erscheinung — sie wurde von Goldstein bei — 180° nur an Xanton festgestellt — veranlaßte eine nähere Untersuchung.

Zur Erregung der Phosphoreszenz diente die kontinuierliche Strahlung der Wasserstofflampe.

§ 1. Visuelle Beobachtungen. Die auf — 180° abgekühlten Substanzen phosphoreszieren nach Aussetzen der Erregung weißlich-blau. Bei — 259° ist die Farbe des Phosphoreszenzlichtes blau-violett. Die Helligkeit nimmt in etwa 1 bis 2 Minuten je nach Menge der Substanz bis zur Sichtbarkeitsgrenze ab. Werden die auf — 259° abgekühlten Xylole innerhalb dieser Zeitspanne rasch erwärmt†, so leuchten sie plötzlich sehr hell auf. Die Farbe dieses „Aufleuchtens" ist, wie die der Phosphoreszenz bei — 180° weißlich-blau und die Intensität um so geringer, je mehr die Phosphoreszenz nach Aussetzen der Erregung bis zum Zeitpunkt der Erwärmung abgeklungen ist. Bei Erwärmung der auf — 180° gekühlten Substanzen tritt die Erscheinung nicht auf.

---

* Die Besonderheit dieser Banden ist in einer Zeichnung nicht wiederzugeben. Sie ließ sich jedoch ohne weiteres in Vergrößerungen ausgezeichneter Aufnahmen von Dampfspektren des m-Xylols erkennen, die mir Herr Prof. Dr. V. Henri in entgegenkommendster Weise überließ. Ich möchte an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

** Phys. ZS. **11**, 430, 1910; **12**, 614, 1911; **13**, 188, 577, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 576, 1910; **13**, 278, 1911; **14**, 32, 493, 1912; Phil. Mag. **20**, 619, 1910.

*** Phys. ZS. **12**, 959, 1911.

**** P. Lenard, Handb. d. Experimetalphys. **23**, 50.

† Sie wurden einfach aus dem flüssigen Wasserstoff an die Zimmerluft gebracht.

Das Phosphoreszenzspektrum der Xylole ist zunächst mit einem kleinen lichtstarken Spektroskop während und nach der Erregung bei konstanter tiefer Temperatur untersucht worden.

Bei — 180°: a) Während der Erregung treten bei o- und p-Xylol auf kontinuierlichem Hintergrund deutlich folgende Banden hervor:

o-Xylol: = —, 517, 480, —, 441, — mμ,

p-Xylol: = 585, 528, 483, 460, 440, 430 mμ;

m-Xylol zeigt nur ein kontinuierliches Band von = ~ 600 bis 440 mμ.

b) Im abklingenden Nachleuchten der Substanzen heben sich die Banden nicht mehr von dem Kontinuum ab. Allein bei o-Xylol sind unmittelbar

Tabelle 10. Phosphoreszenzspektren.

a) Xylole bei — 180°.

p-Xylol					o-Xylol					m-Xylol				
Nr.	λ	1/λ	J		Nr.	λ	1/λ	J		Nr.	λ	1/λ	J	
1	5840	17 120	*	v	1	5610	17900	1	A	1	4427	22 580	9	D
2	5722	470	*		2	5440	18330	0	A'	2	4328	23 100	1	
3	5624	775	*		3	5130	19425	2	vE	3	4121	24 260	10	E
4	5557	990	*		4	5030	830	1	B'	4	4036	770	1	
5	5392	18 540	0	A	5	4798	21 125	10	vC	5	3861	25 890	6	F
6	5309	830	0	v	6	4605	590	5	C'					
7	5228	19 120	0	A'	7	4460	22 425	8	v					
8	4949	20 200	1	B		4380 K	825	15	D					
9	4817	755	3	B'v	8	4310	23 210	10	D'					
10	4684	21 345	1		9	4135	24 170	8						
11	4630	590	2	v		4083 K	480	15	E					
12	4582	820	6		10	4020	860	8	E'					
13	4550	970	7	C										
14	4508	22 175	1											
15	4477	320	3											
16	4440	515	6	C'										
17	4408	680	3	v										
18	4380	825	2											
19	4339	23 038	3											
20	4292	290	6	v										
21	4256	490	7											
22	4224	670	8	D										
23	4187	875	3											
24	4159	24 040	4											
25	4126	230	6	D'										
26	4094	418	3											
27	4036	700	1											
28	4027	825	1											
29	3998	25 008	3											
30	3981	110	2											
31	3964	220	5											
32	3940	370	6	E										
33	3916	530	0											
34	3895	665	*											

b) „Reines" Benzol bei — 180°.

λ	1/λ	J
4625	21 570	stark
~ 4722	~ 170	schwach

c) Benzaldehyd in Alkohollösung (0,05 n) bei — 180°.

Nr.	λ	1/λ		J
1	4779	20 920		6
2	4596	E 21 750		10
	4540	M 22 020		
	4513	K 150		
3	4420	620		8
4	4352	E 970		12
	4236	M 23 600		
	4192	K 850		
5	4080	24 500		8
6	3978	E 25 130		12
	3960	M 250		
	3920	K 500		

d) Xylole bei — 260°.

o-Xylol						p-Xylol					
Nr.	λ, Å	1/λ	J	B	Kontin.(1/λ)	Nr.	λ, Å	1/λ	J	B	Kontin.(1/λ)
					Intens.						1738 — 4
1	5671	1763'	3	A		1	5671	1763'	5	s	
2	5548	1802'	4	A'		2	5548	1802'	5	s	— 5
3	5226	1913'	6	B	1	3	5439	1838'	7	A	
4	5106	1958'	2	B'		4	5220	1915'	5		— 3
	4846	2063' E				5	4986	2005'	9	B	
5	4790	2087' M	10	C		6	4818	2075'	7		
	4767	2097' K			5	7	4685	2134'	6		— 4 5
6	4692	2130'	7	C'	wachsend	8	4586	2180'	12	C	7
	4459	2242' E				9	4437	2253'	10		8
7	4427	2258' M	15	D		10	4267	2343'	15	D	
	4404	2270' K				11	4207	2376'	9	s	
8	4358	2294'	7	D'		12	4172	2396'	9	s	
	4136	2417' E			7	13	4131	2420'	12		
9	4124	2424' M	15	E		14	4094	2442'	10	s	
	4111	2432' K				15	4026	2483'	11	s	
10	4072	2455'	8	E'		?16	4010	2493'			— 8
11	4012	2492'	9			17	3959	2525'	15	E	
12	3983	2510'	6	s	fallend	18	3928	2545'	10		— 0
13	3955	2528'	9								2715
14	3908	2558'	10								
15	3873	2581'	8	F		m-Xylol					
16	3827	2612'	6								
17	3796	2635'	8		4						1732 — 3
18	3763	2657'	10								1790 — 4
19	3744	2670'	3								1830 — 3
20	3708	2696'	4		2						— 2
21	3675	2720'	4								2050
22	3645	2743'	2	G		1	3913	2555'	8	F	— 3 6 5
23	3604	2774'	0			2	3860	2590'	6		
24	3587	2787'	1		0	3	3795	2634'	8		
25	3557	2810'	1			4	3744	2670'	5		— 4
						5	3684	2714'	7	G	
						6	3587	2787'	6		— 1

e) In Alkohol gelöste Xylole bei — 180°.

o-Xylol 0,05 n				m-Xylol 0,05 n				p-Xylol ~ 1 : 3000			
Nr.	λ, Å	1/λ	J	Nr.	λ, Å	1/λ	J	Nr.	λ, Å	1λ	J
1	4285	2333'	3	?1	4420	2262'		1	4575	2185'	0
2	4152	2408'	4	2	4240	2358'	3	2	4412	2266'	1
3	4069	2457'	2	3	4140	2415'	3	3	4276	2338'	3
4	4020	2487'	7	?4	4089	2445'		4	4209	2375'	2
5	3944	2535'	6	5	3999—3959	2500—2525	8	5	4136	2417'	6
6	3898	2565'	8	6	3890	2570'	5	6	4010	2493'	7
7	3830	2610'	6	?7	3842	2602'		7	3951	2530'	3
8	3784	2642'	7	8	3763—3747	2657—2678	8	8	3893	2568'	7
9	3716	2690'	1	Bemerkung: Stark kontinuierlich überlagerte, sehr breite Banden				9	3775	2648'	6
10	3679	2717'	5					10	3712	2693'	0

Anmerkung: (J) = geschätzte Intensitäten, (•) = sehr schwach, (s) = scharf, ═══ starker und ——— schwacher kontinuierlicher Hintergrund, (v) = Bandenkomplexe, die auch visuell zu beobachten sind, E = unscharfes Ende einer breiten Bande, M = Intensitätsmaximum einer breiten Bande, K = relativ scharfe Kante einer breiten Bande.

nach Unterbrechung der Erregung die Banden 517 mμ und 480 mμ noch einen Moment zu erkennen.

Phosphoroskopisch können die Banden auch im Nachleuchten beobachtet werden. Hinsichtlich der Dauer des Anklingens und Abklingens der Banden relativ zum Kontinuum und relativ zueinander waren keine zuverlässigen Feststellungen möglich, da zum Betrieb der Wasserstofflampe Wechselstrom benutzt werden mußte. Es läßt sich nur sagen, daß im Vergleich zum kontinuierlichen Untergrund die Banden verhältnismäßig rasch abklingen.

Bei — 259: Abgesehen davon, daß einige schwache Banden hinzutreten, hat sich das Aussehen der Phosphoreszenzspektren gegen — 180° nicht wesentlich geändert. Bezüglich der Leuchtdauer der Banden und des Kontinuums verlaufen die Erscheinungen analog. Im Nachleuchten sind also ebenfalls nur die kontinuierlichen Bänder zu sehen, ihre Intensität ist aber merklich größer als bei — 180° und das Maximum etwas nach kurzen Wellen verschoben.

Das Aufleuchten bei Temperaturerhöhung. Im Taschenspektroskop beobachtet, verläuft die Erscheinung so, daß aus dem anfänglich allein sichtbaren kontinuierlichen Hintergrund mit Einsetzen der Erwärmung Banden hervortreten, mit wachsender Temperatur rasch um ein Mehrfaches intensiver werden, um gegen Ende des Prozesses ebenso schnell wieder in das inzwischen schwächer gewordene Kontinuum zurückzutreten. Kurz danach ist das visuell zu beobachtende Nachleuchten gänzlich verschwunden. Der ganze Vorgang spielt sich in 1 bis 2 Sekunden ab. Das im Aufleuchten erscheinende Bandenspektrum ist das gleiche, wie es während der Erregung und phosphoroskopisch beobachtet wurde. Bei o-Xylol, das relativ am hellsten aufleuchtet, ließen sich auch die Lagen der drei charakteristischen Banden im Grün, Blau, und Violett ausmessen. Sie stimmen mit den unter a) angegebenen überein.

§ 2. Photographische Untersuchung. Die spektrophotographische Aufnahme des Aufleuchtens war mit den zur Verfügung stehenden Mitteln technisch undurchführbar, so daß lediglich das phosphoroskopisch zu beobachtende Nachleuchten photographiert werden konnte. Der hierzu benutzte Quarzspektrograph hatte ein Auflösungsvermögen von $\sim 400\ \mathrm{cm}^{-1}/1$ mm im Sichtbaren und $\sim 300\ \mathrm{cm}^{-1}/1$ mm im Ultraviolett um 3700 Å. Als Phosphoroskop diente eine senkrecht rotierende, mit zwei diametral gegenüberliegenden verstellbaren Schlitzen versehene Trommel, in die von oben das feststehende Kühlgefäß mit der Phosphoreszenzschicht hineinragte*.

* Die Anregung zu dieser einfachen Anordnung verdanke ich Herrn Prof. P. Pringsheim.

Die Aufnahme erfolgte in der zum Strahlengang des erregenden Lichtes senkrechten Richtung. In den Aufnahmen sind die im Sichtbaren gelegenen Banden zwar relativ schwach, aber genügend deutlich zu erkennen, um sie sicher ausmessen zu können. Tabelle 6 gibt die Lage der Banden und die Grenzen der kontinuierlichen Bänder. Fig. 9 zeigt die Schemata der Spektren bei -180^0 und -259^0. Die schraffierten Flächen stellen den kontinuierlichen Untergrund dar. Von ihm heben sich die Banden ab, deren Schwerpunkt und relative, nach der Schwärzung geschätzte Intensität durch die senkrechten Linien festgelegt ist. Die Wiedergabe der

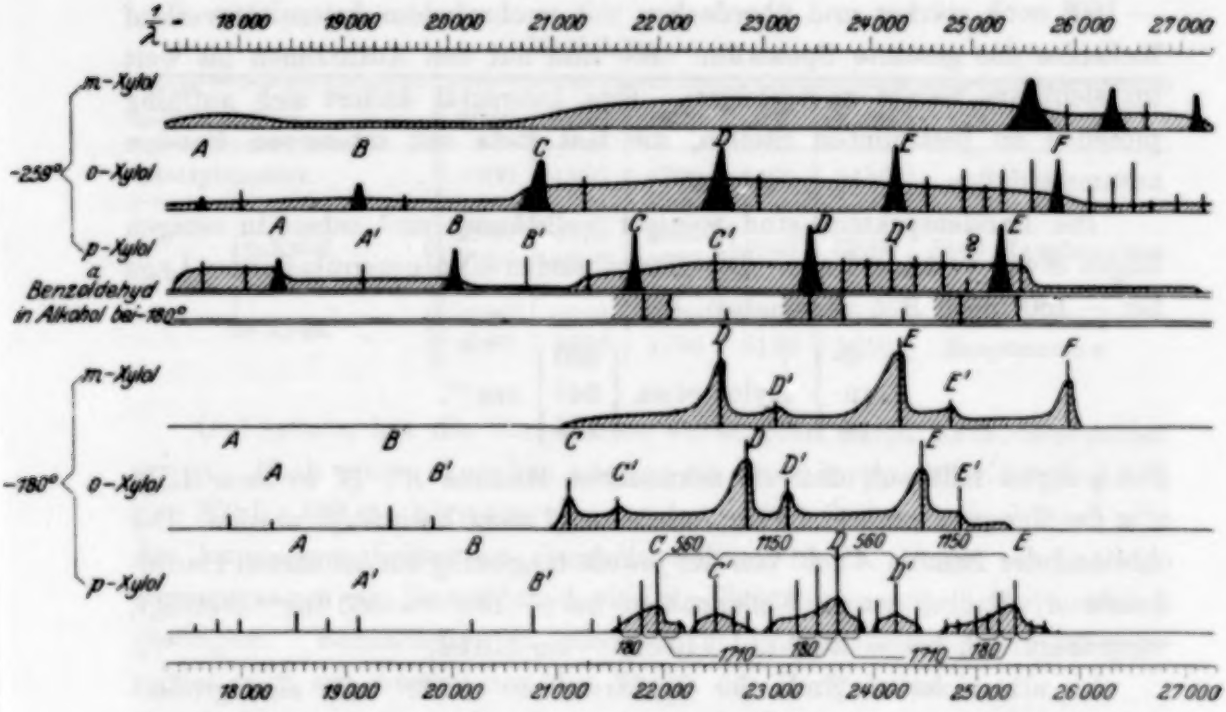


Fig. 9. Schemata der Phosphoreszenzspektren der „reinen" Xylole bei -180^0 und -259^0.

Banden bei -259^0, die merklich breiter und verwaschener sind, entspricht mehr ihrem Aussehen.

Spektren bei -180^0: Die Phosphoreszenzspektren der drei Xylole sind, untereinander verglichen, von ähnlicher Struktur. Deutlich tritt eine für die isomeren Xylole fast gleich große Hauptperiode hervor:

$$\text{p-Xylol: } \sim 1710\ \text{cm}^{-1},\quad \text{o-Xylol: } \sim 1660\ \text{cm}^{-1},$$
$$\text{m-Xylol: } \sim 1650\ \text{cm}^{-1}.$$

Sie unterscheiden sich dagegen durch die Anzahl der Banden, durch den Bereich und Intensitätsverlauf der kontinuierlichen Untergründe und schließlich durch die relative Lage ihrer Hauptbanden zueinander. Para-

xylol zeigt eine relativ große Anzahl von schmalen Einzelbanden. Der kontinuierliche Hintergrund ist schwach und tritt nur stellenweise hervor. Bei Orthoxylol sind lediglich die breiten und starken Hauptbanden und die auf der kurzwelligen Seite liegenden sekundären Maxima zu beobachten. Das Kontinuum ist intensiver und überdeckt fast das gesamte Spektrum. Das m-Xylolspektrum kommt in seinem Aussehen dem o-Xylolspektrum nahe. Die Banden sind sehr breit und diffus. Das Kontinuum hat an Intensität und Ausdehnung im Vergleich zu den beiden anderen Xylolen merklich zugenommen.

Spektren bei -260^0: Die kontinuierlichen Bänder werden gegenüber -180^0 noch stärker und überdecken mit wechselndem Intensitätsverlauf lückenlos das gesamte Spektrum. Sie sind auf den Aufnahmen bis weit ins sichtbare Gebiet zu verfolgen. Ihre Intensität ändert sich auffällig plötzlich an bestimmten Stellen, die fast stets mit intensiven Banden zusammenfallen.

Die Bandenspektren sind weniger vollständig und sehen in einigen Zügen etwas verändert aus. Die Hauptbanden sind gegenüber ihrer Lage bei -180^0 nach Rot verschoben, bei

$$\left.\begin{matrix}\text{o-}\\ \text{m-}\\ \text{p-}\end{matrix}\right\} \text{Xylol etwa } \left\{\begin{matrix}260\\ 340\\ 175\end{matrix}\right\} \text{cm}^{-1}.$$

Bei p-Xylol fällt auf, daß die sekundären Maxima A', B' in ihrer Lage von der Temperaturveränderung anscheinend nicht beeinflußt werden. Der Abstand der Banden A', B' von der jeweils langwellig benachbarten Hauptbande A, B ..., der in Wellenzahlen bei $-180^0 \sim 560\,\text{cm}^{-1}$ beträgt, vergrößert sich bei -260^0 auf $740\,\text{cm}^{-1}$ im Mittel.

Im ultravioletten Ende der Spektren bei -260^0 tritt eine größere Anzahl von Einzelbanden hervor. Die gesamte Intensitätsverteilung in der Bandenfolge hat sich aber derart geändert, daß diese Banden vielleicht zu einem anders gearteten System gehören. Dieser Teil der Spektren wurde mit den progressiven Phosphoreszenzbanden der Alkohollösungen nach Kowalski und mit eigenen Aufnahmen der progressiven Phosphoreszenz verglichen. Wegen der Unvollständigkeit der Spektren ist aber keine sichere Übereinstimmung festzustellen.

§ 3. Träger der Phosphoreszenz. Da in vielen Fällen die Phosphoreszenz organischer Substanzen auf äußerst minimale Beimengungen eines Fremdstoffes zurückzuführen ist, der sich in der betreffenden Substanz in Lösung befindet, fragt es sich, ob die beobachteten Phosphoreszenzspektren überhaupt den Xylolen zugeschrieben werden können.

Die Spektren besitzen große Ähnlichkeit mit den von Goldstein an sehr vielen organischen Substanzen gefundenen „Vorspektren", deren Charakteristikum nach Goldstein darin besteht, daß sie fast durchweg im gleichen Spektralgebiet stets sechs Bandengruppen der nahezu gleichen Folge aufweisen. Die Bandkanten sind, wenn man Spektren verschiedener Substanzen vergleicht, verhältnismäßig wenig gegeneinander verschoben. Vorspektren der Xylole wurden von Goldstein nicht angegeben, so daß ein unmittelbarer Vergleich mit den hier beschriebenen „Xylolspektren" nicht möglich ist. Es zeigt sich aber noch eine deutliche Übereinstimmung mit den publizierten Vorspektren der Metatoluyl- und Mesitylensäure*:

Wellenlängen in Å.

m-Toluylsäure	3940	4260	4600	4970	5400	5900
Mesitylensäure	4000	4350	4700	5100	5450	5900
— 180° p-Xylol . .	3940 3964	4224 4256	4550 4582	4949	5392	5840 Hauptmaxima
— 180° o-Xylol . .	4020 4083	4310 4380	4605 4798	5030 5130	5440 5610	Nebenmaxima Hauptmaxima

Goldstein hat die Vorspektren vorwiegend durch Kathodenstrahlen erregt. Nach seinen Angaben können sie auch durch ultraviolettes Licht von 300 bis 400 mμ hervorgerufen werden. Die von ihm beobachtete Farbe des Lumineszenzlichtes ist ebenfalls weißlich-blau. Durch sehr geringe Beimengungen von Benzaldehyd wird die Phosphoreszenzhelligkeit merklich gesteigert. Benzaldehyd in einem nicht phosphoreszierenden Lösungsmittel zeigt am deutlichsten den Typus der Vorspektren.

Andererseits sind die Vorspektren in ihrer Art ziemlich identisch mit den von W. H. McVicker und Mitarbeitern** in den Teslaluminiszenzspektren der dampfförmigen Monoderivate von Benzol beobachteten „blauen Serien"*, deren Struktur am charakteristischsten wiederum bei dem Benzaldehyddampf hervortritt. Das Teslalumineszenzspektrum des Benzaldehyds ist dem Phosphoreszenzspektrum des festen p-Xylols bei — 180° sehr ähnlich. Auch in der Bandenlage besteht, wie die nachfolgende Gegenüberstellung zeigt, eine relativ gute Übereinstimmung.

---

* P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. S. 213 (Str. d. Mat. VI). Berlin, Springer, 1928.

** Trans. Chem. Soc. **123**, 2147, 1923; **125**, 1744, 1924; Phil. Mag. **49**, 974, 1925; Journ. Chem. Soc. 1927, S. 125.

IV		III		II		I		Intensität der Benzaldehydbanden nach McVicker
Benzald.	p-Xylol	Benzald.	p-Xylol	Benzald.	p-Xylol	Benzald.	Xylol	
		4595	4550 (7)	4237–252	4224 (8)	3940	3940 (6)	stark
4990	?	4600–15	4582 (6)	4257–278	4256 (7)	3970–80	3964 (5)	sehr stark
		4645–67	4630 (2) 4684 (1)	4307–32	4392 (6) 4339 (3)	4010–25	3998 (3) 4027	stark
		4705–25	?	4342–97	4380 (2)	4045–90	4036 (1) 4094 (3)	breit, schwach
				4417–37	4408 (3) 4440 (6)	4105–30	4126 (6)	schwach
		4835	4817 (3)	4465	4477 (3)	4142	4159 (4)	scharf, schmal
		4875	?	4505	4508 (1)	4173	4187 (3)	scharf, schmal
				4540	?	4197	?	sehr schwach
				4565	?	4203	?	sehr schwach

(Zahlen in Klammer: geschätzte Intensitäten.)

Die Gleichartigkeit dieser Spektren einerseits und die Feststellungen Goldsteins andererseits legen nahe, daß die an den Xylolen beobachteten Phosphoreszenzspektren vielleicht einer Beimengung von Benzaldehyd zuzuschreiben sind. Zur Entscheidung dieser Frage wurden die Phosphoreszenzspektren von in Alkohol und in den drei Xylolen gelöstem Benzaldehyd aufgenommen. Die Emissionsmaxima der Alkohollösung decken sich scheinbar mit denen des „reinen" p-Xylols, während mit den Hauptbanden des „reinen" o- und m-Xylols keine Übereinstimmung besteht. Die Lösungen von Benzaldehyd in o- und m-Xylol zeigen andererseits eine klare Superposition der Spektren des Xylols und Benzaldehyds. Hiernach scheidet Benzaldehyd als Träger der Phosphoreszenz aus. Es bestehen keine Anhaltspunkte dafür, ob er in einem anderen Fremdstoff zu suchen ist.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für das dauernde, fördernde Interesse bei ihrer Durchführung möchte ich Herrn Prof. P. Pringsheim meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Der flüssige Wasserstoff wurde mir von dem Kälteinstitut der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in entgegenkommendster Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich Herrn Reg.-Rat Dr. Meissner zu großem Dank verpflichtet bin.

Über den Kerreffekt an Gasen und Dämpfen. II.

Temperaturabhängigkeit und Ergebnisse für eine Reihe von organischen Molekülen.

Dazu ein Anhang über die Deutung des Kerreffekts in Flüssigkeiten.

Von **H. A. Stuart** in Königsberg i. Pr.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juni 1930.)

Mittels einer geeigneten Versuchsanordnung gelingt es, den Kerreffekt von Gasen auch bei höheren Temperaturen, zunächst bis etwa 110° zu untersuchen. Damit läßt sich die Langevin-Bornsche Orientierungstheorie durch Messungen der Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten des dipollosen CS_2 und der Dipolgase C_2H_5Cl und CH_3Br quantitativ prüfen. Es ergibt sich völlige Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Experiment. — Ferner werden die bisher unbekannten Kerrkonstanten ($K_\varrho = B \cdot \lambda$, bezogen auf 760 mm) folgender organischer Dämpfe mitgeteilt: Schwefelkohlenstoff $21{,}0 \cdot 10^{-15}$, 56,7°; Tetrachlorkohlenstoff $< \pm 0{,}2 \cdot 10^{-15}$, 99,4°; Äthyläther $-3{,}8 \cdot 10^{-15}$, 62,7°; Äthylenoxyd $-10{,}2 \cdot 10^{-15}$, 19,5°; Aceton $31{,}2 \cdot 10^{-15}$, 83,1°; Methylalkohol $< \pm 0{,}4 \cdot 10^{-15}$, 98,8°; Äthylalkohol $< \pm 0{,}5 \cdot 10^{-15}$, 102°. Die Ergebnisse bei CS_2 und CCl_4 zeigen, daß sich aus der Kerrkonstanten die Anisotropie eines Moleküls viel sicherer bestimmen läßt, als aus den mit großen Fehlern behafteten Depolarisationsgraden bei der molekularen Lichtzerstreuung. Für CCl_4 ergibt sich eine mindestens dreimal kleinere Anisotropie als bisher nach den besten Messungen des Depolarisationsgrades angenommen wurde. Dieses Ergebnis ist in verschiedener Hinsicht bedeutungsvoll. — Durch Kombination der Kerrkonstanten mit dem Depolarisationsgrade und der Molekularrefraktion werden in derselben Weise wie früher bei SO_2 die optischen Deformationsellipsoide von CS_2, $(C_2H_5)_2O$, C_3H_6O und CH_3OH berechnet. Am Beispiel des Methyl- und Äthyläthers wird gezeigt, wie sich die Eigenschaften der Deformationsellipsoide von Molekülen einer homologen Reihe bei Strukturfragen (Valenzwinklung und freie Drehbarkeit) verwenden lassen. Es ergibt sich, daß bei Äthyläther der Valenzwinkel am O-Atom offenbar derselbe wie bei Methyläther ist, und ferner, daß die freie Drehbarkeit der CH_3-Gruppen bei Äthyläther stark eingeschränkt ist. Für Methyl- und Äthylalkohol folgt die Winklung am O-Atom und ferner die starke Deformation der Elektronenwolken des Pseudoatoms OH durch den H-Kern. — Im Anhang wird darauf hingewiesen, daß das Versagen der Langevin-Bornschen Orientierungstheorie bei Flüssigkeiten und der Raman-Krishnanschen Theorie des anisotropen Polarisationsfeldes vor allem auf eine Assoziation, auch von dipollosen Molekülen, zurückzuführen ist. Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit von Kerreffekt, Depolarisationsgrad und Kompressibilität in Flüssigkeiten und Lösungen sind ein besonders geeigneter Weg, um die Struktur von Flüssigkeiten, die molekulare Wechselwirkung und die Frage, wie weit das Molekül als freies Individuum anzusehen ist, zu erforschen.

1. Einleitung.

In zwei früheren Arbeiten* war der Kerreffekt kombiniert mit Beobachtungen des Depolarisationsgrades bei der molekularen Lichtzerstreuung, des elektrischen Moments und der Molekularrefraktion zur quantitativen Bestimmung des optischen Deformationsellipsoids, d. h. der Symmetrieeigenschaften eines Moleküls benutzt worden, und es war möglich gewesen, Fragen nach den Valenzwinkeln und der Lage des elektrischen Moments im Molekül zu behandeln**. Um das nötige Beobachtungsmaterial zu schaffen, war ferner eine geeignete Versuchsanordnung entwickelt worden.

Alle bisherigen Untersuchungen des Kerreffektes an Gasen waren ausschließlich bei Zimmertemperatur durchgeführt worden. Da aber nur wenige Stoffe bei Zimmertemperatur einen für die Messung ausreichenden Dampfdruck besitzen, erschien es wichtig, die Versuche auf höhere Temperaturen auszudehenen, zumal vorläufig nur Messungen an Dämpfen die für die quantitative Diskussion von Molekülstrukturen nötige Unterlage geben. (Wegen der prinzipiellen Schwierigkeiten bei der Verwertung von Messungen an Flüssigkeiten vergleiche die Ausführungen im Anhang.) Außerdem ermöglicht die Messung der Kerrkonstanten als Funktion der Temperatur eine quantitative Prüfung der Langevin Bornschen Orientierungstheorie, die ja die Unterlage für die molekulartheoretische Diskussion des Kerreffekts ist. Eine experimentelle Prüfung dieser Theorie fehlte bisher. Zwar ist es, wie Gans*** und später Raman und Krishnan**** gezeigt haben, indirekt möglich, die Langevinsche Theorie zu prüfen, da die optische Anisotropie eines Moleküls auch aus der molekularen Lichtzerstreuung bestimmt werden kann. Doch läßt sich wegen der Unsicherheit der Messungen des Depolarisationsgrades auf diesem Wege nur ein qualitativer Beweis erbringen.

Die wenigen Messungen der Temperaturabhängigkeit des Kerreffektes an Flüssigkeiten wie CS_2, Äther usw.† zeigen nur ungefähr den nach der Orientierungstheorie zu erwartenden Verlauf, und es ist deshalb auch

---

* H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **55**, 358, 1929, im folgenden als einleitende Arbeit, abgekürzt E. A., bezeichnet, und ZS. f. Phys. **59**, 13, 1929, im folgenden mit A. I. bezeichnet.

** Vgl. dazu auch K. L. Wolf, G. Briegleb und H. A. Stuart, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 163, 1929.

*** R. Gans, Ann. d. Phys. **65**, 115, 1921.

**** C. V. Raman und K. S. Krishnan, Phil. Mag. **3**, 714, 1927.

† C. Bergholm, Ann. d. Phys. **65**, 128, 1921 und N. Lyon und F. Wolfram, ebenda **63**, 739, 1920.

von Lundblad* versucht worden, die Langevin-Bornsche Theorie zu ergänzen (vgl. S. 555). Diese Unstimmigkeiten besagen aber, wie später ausgeführt werden soll, hinsichtlich der Richtigkeit der Theorie nichts, da die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Langevin-Bornschen Theorie bei Flüssigkeiten im allgemeinen nicht erfüllt sind. Bei dieser Sachlage erschien es sehr wünschenswert, unter übersichtlichen Verhältnissen, d. h. an freien Molekülen im Dampfzustand die Langevin-Bornsche Theorie durch Messungen der Temperaturabhängigkeit des Kerreffekts auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

2. Experimentelles.

Die Versuchsanordnung, die von vornherein im Hinblick auf die Messungen bei höheren Temperaturen konstruiert worden war (Glasapparat mit Schliffen mit aufgeschmolzenen, präzisionsgekühlten Endglasplatten aus SF IV) war im wesentlichen dieselbe, wie bei den früheren

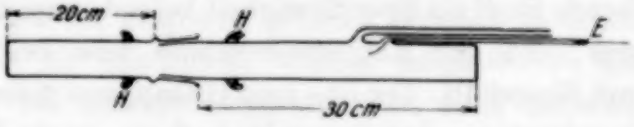


Fig. 1.

Versuchen (siehe A I). Zum Schutze gegen chemische Einflüsse (CS_2) wurde der Kondensator vergoldet, und ferner betrug seine Länge nur noch 50 cm, um die Dimensionen des Ofens und die Justierschwierigkeiten nicht zu sehr zu erhöhen. Für den Glasapparat hat sich nach manchen Versuchen für die Messungen bei höherer Temperatur die in Fig. 1 angegebene Form, die das Öffnen der nach einem Versuch leicht festhaftenden Schliffe besser ermöglicht, als brauchbar erwiesen. Die Schliffe werden jetzt durch kräftige Spiralfedern, an Glashaken *H* befestigt, zusammengehalten, da das bisher benutzte Verfahren sich bei höheren Temperaturen nicht bewährt hat.

Der Glasapparat befand sich auf einem Schlitten ruhend in der Mitte eines 106 cm langen elektrischen Ofens von 65 mm lichter Weite, dessen Enden mit getrennt heizbaren Zusatzwicklungen versehen waren. Die Öffnungen wurden nach Einsetzen des Apparates mit Hartgummiplatten verschlossen. Um den fest im Ofen liegenden Glasapparat mit Kondensator richtig in den parallelen Strahlengang bringen zu können, war der Ofen, der

* R. Lundblad, Optik der dispergierenden Medien. Uppsala 1920. S. 55ff.

isoliert auf Zeissschen Reitern ruhte, quer zum Strahlengang verschiebbar. Die Zuleitungen zum Kondensator wurden in den Glasapparat bei *E* eingeschmolzen und mittels Hartgummiröhrchen isoliert durch den Ofen geführt. Die Temperatur, die sich innerhalb und außerhalb des Glasapparates auf etwa 1° konstant halten ließ, wurde an verschiedenen Stellen des Ofens im allgemeinen nur außerhalb des Glasrohres mit Quecksilberthermometern gemessen.

Zum Dichten der Schliffe konnte bis 110° Ramsayfett, extra zäh, von Leybold nach Hamburger Rezept hergestellt, verwendet werden. Dabei ist es allerdings unvermeidlich, daß etwas von dem dünnflüssigen Fett in das Innere des Apparates dringt. Dämpfe, die damit reagieren, dürften also nicht untersucht werden.

Um auch höher siedende Dämpfe bei Drucken von 1 bis 2 Atmosphären untersuchen zu können, mußte der Glasapparat von der übrigen auf Zimmertemperatur befindlichen Apparatur abgesperrt werden. Das wurde nach dem Vorgang von Miles* durch einen Barometerverschluß, in dem sich der zu untersuchende Stoff als Sperrflüssigkeit befand, erreicht. Der untere Teil des U-Rohres wurde mit Kohlensäureschnee, bzw. bei höher schmelzenden Stoffen mit Eis gefüllt. Der eine zum Glasapparat führende Schenkel wurde elektrisch geheizt. — Auf der anderen Seite wurde CO_2, bzw. bei der Untersuchung von Schwefelkohlenstoff Stickstoff als Druckgas ein gelassen. Da die vorher sorgfältig durch Umdestillieren von Luft befreite Flüssigkeit erfahrungsgemäß immer wieder Luft bzw. CO_2 aufnimmt, ist es wohl unvermeidlich, daß geringere CO_2-Mengen in den Dampfraum gelangen. Das ist bei Kerreffektmessungen unbedenklich, aber nicht mehr bei Messungen der Dielektrizitätskonstanten, wo 1 $^0/_{00}$ Luft die Genauigkeit der Messungen schon beeinträchtigt. Dieser Umstand und das langsame Arbeiten des Verschlusses beim Abpumpen und Einlassen lassen ihn für Messungen der Dielektrizitätskonstanten weniger geeignet erscheinen. Selbstverständlich wurde nach allen Messungen durch Kondensation des Dampfes kontrolliert, ob nennenswerte Mengen des Druckgases, die sich durch Blasenbildung bemerkbar gemacht hätten, in den Dampfraum eingedrungen waren. Das U-Rohr war mit Schliffen an den Glasapparat bzw. die übrige Apparatur angeschlossen, konnte also nach einem Versuch rasch entfernt, gereinigt und wieder eingesetzt werden, ohne die Justierung des Kondensators zu ändern. So ließ sich rasch bei derselben Temperatur die Kontrollmessung mit Äthylchlorid anschließen.

---

* J. B. Miles, Phys. Rev. **34**, 964, 1929.

3. Ergebnisse bei der Temperaturabhängigkeit.

Zur Untersuchung gelangten einmal als dipolfreies Gas Schwefelkohlenstoff*, dessen Kerrkonstante auf gleiche Dichte bezogen nach der Theorie umgekehrt proportional der absoluten Temperatur verlaufen soll, und als Dipolgas Äthylchlorid und Methylbromid, deren Kerrkonstanten, abgesehen von einer geringfügigen, berechenbaren Korrektion wegen des kleinen Anisotropiegliedes, sich umgekehrt proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur ändern sollen.

Bei Schwefelkohlenstoff wurde das „Kahlbaumsche Präparat für analytische Zwecke" frisch bezogen benutzt, bei Äthylchlorid wie früher das handelsübliche Präparat „Chloräthyl Dr. Henning chemisch rein", das gelegentlich durch Bestimmung von Siedepunkt und Brechungsindex auf seine Reinheit kontrolliert wurde. Methylbromid entstammte einer Stahlflasche von Kahlbaum. Alle drei Substanzen wurden wiederholt in der Apparatur umdestilliert und nur eine mittlere Fraktion verwandt.

Besonders eingehend wurde Äthylchlorid untersucht, um durch Häufung der Beobachtungen ein möglichst genaues Ergebnis zu erhalten. Um vergleichbare Werte zu bekommen, wurden möglichst an einem Tage die Kerrkonstanten bei Zimmertemperatur und einer höheren Temperatur, meist etwa 100° gemessen. Der so beobachtete Temperaturverlauf wurde mit dem theoretischen verglichen; dabei betrugen die Abweichungen bei den einzelnen Meßreihen, wenn der Wert bei Zimmertemperatur als richtig angenommen wurde, 2 bis 4%. Diese Fehler entspringen der bei höheren Temperaturen viel kleineren Kerrkonstante und einer geringen Unsicherheit bei der Bestimmung der Ofentemperatur. Dazu kommt, daß sich mit wachsender Temperatur Länge und Dicke der Kondensatorplatten ändern. Da die Porzellanisolatoren, mit denen die Platten verschraubt sind, vergleichsweise einen viel geringeren Ausdehnungskoeffizienten besitzen, wird der Abstand der Platten merklich kleiner. Dieser Einfluß läßt sich mit einer Unsicherheit von $^1/_2$% bei der Messung von B berücksichtigen. Daß Adsorptionsschichten, die vor allem bei Zimmertemperatur die effektive Spannung und damit die Kerrkonstante herabdrücken würden, eine merkliche Rolle spielen, ist nach den Ergebnissen bei der Messung der Dielektrizitätskonstanten von Dämpfen kaum anzunehmen. Als Mittel aus allen Beobachtungsreihen ergeben sich die in Tabelle 1 für die Temperaturabhängigkeit aufgeführten Zahlen, wobei Mittelwerte, die aus Beob-

* CS_2 darf als dipollos angesehen werden, vgl. S. 541. Außerdem würde das dort angegebene Grenzmoment $\mu = 0{,}33 \cdot 10^{-18}$ die Kerrkonstante bei der höheren Temperatur (Tabelle 1) nur um 2% ändern.

achtungen bei fast gleichen Temperaturen und Drucken gebildet werden konnten, für einfache mittlere Zahlen von Temperatur und Druck umgerechnet sind. Der Wert für 328,7° absolut bei Äthylchlorid entstammt einer einzelnen Meßreihe. Bei CH_3Cl wurde in derselben Weise die Temperaturabhängigkeit bestimmt, während bei Schwefelkohlenstoff, nachdem am Ende der ersten brauchbaren Meßreihe aus unbekannten Gründen eine Explosion eintrat, von weiteren Versuchen abgesehen wurde. Die Ergebnisse aller Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

In Spalte 3 stehen die bei den angegebenen Drucken und Temperaturen direkt beobachteten, in der vierten die mittels der idealen Gasgesetze auf 760 mm umgerechneten Kerrkonstanten. Zum Vergleich finden sich in der letzten Spalte die nach der Theorie von Langevin-Born ebenfalls mit den idealen Gasgesetzen berechneten Kerrkonstanten, wobei der Wert bei der tiefsten Temperatur als richtig angenommen wurde. Dabei ist berücksichtigt, daß wegen des bei C_2H_5Cl und CH_3Br bei Zimmertemperatur etwa 3% des Dipolgliedes ausmachenden Anisotropiegliedes die Kerrkonstante für 100° fast genau 1% größer als die proportional $1/T^2$ berechnete wird. In den Spalten 6 und 7 finden sich wieder die beobachteten und berechneten Kerrkonstanten für 760 mm (d. h. die Konstanten, die beim realen Gase bei 760 mm beobachtet würden), jetzt aber mit Berücksichtigung der Abweichungen von den idealen Gasgesetzen, wie sie sich

Tabelle 1.

Absolute Temperatur	Druck in mm Hg	$B \cdot 10^{10}$ beob. bei 589 mμ	$B \cdot 10^{10}$ 589 mμ und 760 mm ideale Gasgleichung		$B \cdot 10^{10}$ 589 mμ und 760 mm Zustandsgleichung		$K_e \cdot 10^{13}$ beob. 760 mm Zustandsgleichung	Abweichungen in % von der idealen Gasgleichung bei 760 mm
			beob.	ber.	beob.	ber.		
			Äthylchlorid.*					
291	880	10,59	9,16	9,16	9,11	9,11	53,7	3,3
328,7	951	8,07	6,46	6,40	6,43	6,30	37,9	2,2
377	1050	5,78	4,19 ± 0,04	4,26	4,17 ± 0,04	4,15	24,6	1,1
			Methylbromid.					
293	950	9,37	7,49	7,49	7,45	7,45	43,9	2,6
368	1100	5,51	3,80 ± 0,08	3,81	3,78 ± 0,08	3,73	22,3	0,9
			Schwefelkohlenstoff.					
329,7	903	4,27	3,59	3,59	3,56	3,56	21,0	4,5
379,7	1090	3,73	2,60	2,71	2,57	2,63	15,2	2,5

* In der vorausgehenden Arbeit (A I) sind für die mittels der Zustandsgleichung umgerechneten Kerrkonstanten B und K_e wegen eines Versehens bei der Dichtekorrektur etwas kleinere Werte angegeben, die hier bei CH_3Br und C_2H_5Cl korrigiert sind.

durch Vergleich mit den bei einigen Dämpfen* bereits gemessenen abschätzen lassen. Dabei ist die Annahme gemacht, daß die Abweichungen proportional den überall bekannten a-Werten** der van der Waalsschen Zustandsgleichung verlaufen. Da diese Voraussetzung nur ungefähr erfüllt ist, wird die Abschätzung fehlerhaft, doch dürfte die Unsicherheit beim Vergleich der beobachteten und berechneten Kerrkonstanten bei verschiedenen Temperaturen für C_2H_5Cl und CH_3Br $^1/_2$%, für CS_2 1% nicht übersteigen. Bei der Umrechnung auf 760 mm ist angenommen, daß die Abweichungen im Sinne der van der Waalsschen Gleichung proportional dem Druck verlaufen.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei allen drei Gasen die von der Langevin-Bornschen Orientierungstheorie geforderte Temperaturabhängigkeit (innerhalb der geringen Meßfehler) beobachtet wird. Wir dürfen also diese Theorie, nach der die Kerrkonstante auf gleichen Druck bezogen bei einem idealen dipollosen Gase umgekehrt proportional dem Quadrat, bei einem Dipolgase mit verschwindendem Anisotropiegliede umgekehrt proportional der dritten Potenz der absoluten Temperatur verläuft, als quantitativ bestätigt ansehen.

4. Weitere Ergebnisse.

Neu gemessen wurden Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Diäthyläther, Äthylenoxyd, Methyl- und Äthylalkohol. Äthylenoxyd wurde uns von der I. G. Farbenindustrie freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Bei allen anderen Stoffen kamen nur Kahlbaumsche Präparate für analytische Zwecke zur Untersuchung. Methanol wurde mit CaO und Mg, Äthylalkohol mit Ca-Spänen getrocknet und destilliert. Das Aceton stand längere Zeit über Pottasche und Kaliumbichromat. CS_2 und CCl_4 wurden lediglich einer fraktionierten Destillation in der Apparatur unterworfen. Äthylenoxyd wurde langsam über Natronkalk und Ätzkali geleitet und nur eine mittlere Fraktion benutzt.

An jede Messung wurde unmittelbar darauf bei derselben Temperatur eine solche mit Äthylchlorid angeschlossen, so daß wir wie früher auf C_2H_5Cl bezogene Relativmessungen erhalten. Um einen Absolutwert zu bekommen, wurde für Äthylchlorid der nach Langevin-Born mit Berücksichtigung der Zustandsgleichung berechnete und auf $B = 9{,}11 \cdot 10^{-10}$ bei 291° abs. und 760 mm bezogene Wert (Spalte 7 der Tabelle 1) eingesetzt. Mit Rücksicht darauf, daß die Messungen mit einem kürzeren

* Z. B. A. Eucken und L. Meyer, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 453, 1929.
** Nach Landolt-Börnstein.

Kondensator und bei höherer Temperatur (kleinere Kerrkonstante) gemacht wurden, muß bei den Relativmessungen im ungünstigsten Falle mit einem Fehler von 4% bei Kerrkonstanten von der Größe der bei Aceton beobachteten, bei kleineren entsprechend mehr, gerechnet werden. Messungen an verschiedenen Stoffen, die nach mehreren Monaten wiederholt wurden, ergaben jedoch durchweg eine weit bessere Übereinstimmung. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Stoff	Formel	Temp. in °C	Druck in mm Hg	$B \cdot 10^{10}$ beob. bei 589 mμ	$B \cdot 10^{10}$ bzw. auf 589 mμ und 760 mm		$K_e \cdot 10^{13}$ beob. 760 mm Zustandsgl.	Abweichungen in % v. d. ideal. Gasgl. bei 760 mm
					ideale Gasgl.	Zustandsgl.		
Schwefelkohlenstoff	CS_2	56,7	903	4,27	3,59	3,56	21,0	4,5
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	99,4	1015	$< \pm 0{,}65$	$< \pm 0{,}03_5$		$< \pm 0{,}2$	1,8
Äthyläther . . .	$(C_2H_5)_2O$	62,7	1427	$-1{,}24$	$-0{,}66$	$-0{,}64$	$-3{,}8$	3
Äthylenoxyd . .	C_2H_4O	19,5	838	$-1{,}90$	$-1{,}73$	$-1{,}73$	$-10{,}2$	3
Aceton	C_3H_6O	83,1	1356	9,60	5,38	5,27	31,2	2,6
Methylalkohol . .	$CH_3 \cdot OH$	98,8	1350	$< \pm 0{,}13$	$< \pm 0{,}07$		$< \pm 0{,}4$	1,8
Äthylalkohol . .	C_2H_5OH	102,0	1258	$< \pm 0{,}14$	$< \pm 0{,}08$		$< \pm 0{,}5$	—
Äthylchlorid . .	C_2H_5Cl	18,0	880	10,59	9,16	9,11	53,7	3,3

Beobachtet wurde wieder mit grün-gelbem Licht, dessen optischer Schwerpunkt bei 538 mμ lag und die Messungen auf 589 mμ umgerechnet. In der sechsten und siebten Spalte stehen die mittels der idealen Gas- bzw. Zustandsgleichung auf 760 mm umgerechneten B-Werte und in der achten Spalte die Kerrkonstanten K_e, wie sie beim realen Gase bei 760 mm beobachtet würden. Die neunte Spalte enthält wieder die Abweichungen von der idealen Dichte, die teils eigenen* Messungen, teils denen von Eucken und Meyer** entnommen werden konnten. Wegen der Dichte von CS_2 und C_2H_5Cl vergleiche das auf S. 538 Gesagte.

5. Diskussion des Beobachtungsmaterials.

Die im Folgenden benutzten Formeln und Bezeichnungen, für die im einzelnen auf die einleitende Arbeit E. A. verwiesen werden muß, seien nochmals kurz zusammengestellt.

$$K_e = K_{e_1} + K_{e_2} = B \cdot \lambda,$$

* H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **51**, 490, 1928.
** A. Eucken und E. Meyer, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 452, 1929.

K_{e_1} = Anisotropie-, K_{e_2} = Dipolglied. b_1, b_2 und b_3 bedeuten die optischen, a_1, a_2 und a_3 die elektrostatischen Polarisierbarkeiten in drei aufeinander senkrechten ausgezeichneten Achsen des Moleküls (Hauptachsen des optischen Deformationsellipsoides), deren Lage sich bei einfachen Molekülen aus den Symmetrieeigenschaften ergibt. Ferner benutzen wir künftighin als Maß für die optische Anisotropie* des Moleküls die Größe

$$\delta_0^2 = \frac{(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2}{2[b_1 + b_2 + b_3]^2},$$

dabei ist δ_0^2 in folgender Weise mit dem Depolarisationsgrad Δ bei der molekularen Lichtzerstreuung verknüpft,

$$\delta_0^2 = \frac{5 \cdot \Delta}{6 - 7\Delta}$$

bzw. mit dem Kerreffekt durch die Beziehung

$$K_{e1} = 3\pi N \frac{n_\infty - 1}{n - 1} \cdot 2(3\gamma)^2 \frac{\delta_0^2}{45 \cdot kT},$$

N Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter bei der absoluten Temperatur T,

$$3\gamma = b_1 + b_2 + b_3; \quad \frac{4\pi}{3} N\gamma = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Schwefelkohlenstoff. Gemessen ist $K_e = 21{,}0 \cdot 10^{-15}$ bei 760 mm und 56,7°. Berechnet man die Kerrkonstante aus dem von verschiedenen Beobachtern im Mittel gemessenen Depolarisationsgrade $\Delta = 0{,}12$, so erhält man $K_e = K_{e_1} = 16{,}4 \cdot 10^{-15}$ für 760 mm und 56,7°. Dieser Wert stellt allerdings wegen der unbekannten Anisotropie $a_1 - a_2$ für unendlich lange Wellen eine untere Grenze dar. Immerhin ist die Abweichung viel zu groß, als daß sie durch Berücksichtigung des Ultrarotgliedes behoben werden könnte. Ebensowenig läßt sich der Unterschied durch ein eventuell vorhandenes elektrisches Moment erklären. Denn wäre das Molekül gewinkelt, so würde K_{e_2} negativ und damit die Diskrepanz zwischen K_{e_1} beobachtet und berechnet noch größer; beim unsymmetrischen Stab, der schon theoretisch ganz unwahrscheinlich ist, würde für $\mu = 0{,}33 \cdot 10^{-18}$, $K_{e_2} = 1{,}5 \cdot 10^{-15}$, für K_e also immer erst $17{,}9 \cdot 10^{-15}$ folgen. Der Wert $\mu = 0{,}33$ stellt außerdem eine obere Grenze für das elektrische Moment dar. So gut wie sicher ist jetzt der Wert Null, wie er in jüngster Zeit durch neue exakte Messungen von Zahn** sichergestellt worden ist. Es liegt also zweifellos ein erheblicher Fehler bei der Messung von Δ vor. Tat-

* Vgl. J. Cabannes, La diffusion de la lumière. S. 250. Paris 1929.
** C. T. Zahn, Phys. Rev. **35**, 848, 1930.

sächlich schwanken die dafür angegebenen Werte zwischen 0,11* und 0,143**; der letztere Wert von Ramanathan und Srinivasan würde $K_e = 20{,}2$ ergeben. Dieses Beispiel zeigt, wie sehr erwünscht zuverlässige Messungen des Depolarisationsgrades sind. Eine genaue Δ-Messung würde es ermöglichen, bei CS_2 neben der optischen auch die elektrostatische Anisotropie $a_1 - a_2$ quantitativ zu bestimmen.

Aus der gemessenen Kerrkonstanten folgt für die optische Anisotropie $\delta_0^2 = 0{,}14$, für die Polarisierbarkeit in der Längsrichtung und Symmetrieachse des Moleküls $b_1 = 152{,}7 \cdot 10^{-25}$ und für die dazu senkrechten Polarisierbarkeiten $b_2 = b_3 = 54{,}7 \cdot 10^{-25}$.

Tetrachlorkohlenstoff. Beobachtet ist $K_e < \pm 0{,}2 \cdot 10^{-15}$ bei 760 mm und 99,4°. Daraus ergibt sich für die Anisotropie δ_0^2 $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ als obere Grenze, während sich aus den besten und den kleinsten der bisher gemessenen Werte ergebenden Messungen des Depolarisationsgrades von Rao*** ($\Delta = 0{,}005$) für die Anisotropie $\delta_0^2 = 4{,}4 \cdot 10^{-3}$ und für die Kerrkonstante $K_e = 0{,}67 \cdot 10^{-15}$ bei 760 mm und 99,4° ergibt. Daß die beobachtete viel kleinere Kerrkonstante durch Verunreinigung mit Dipolstoffen mit negativer Kerrkonstante, etwa Chloroform, vorgetäuscht wird, ist ausgeschlossen****. Es ist also offensichtlich der gemessene Depolarisationsgrad wenigstens dreimal zu groß, was sich in diesem Falle durch die erheblichen Schwierigkeiten bei der Messung von Depolarisationsgraden unter 0,01 erklären dürfte. Es scheint überhaupt zweifelhaft, ob ein Depolarisationsgrad kleiner als 0,0015, wie er aus der beobachteten Kerrkonstanten folgt, überhaupt noch zu messen ist.

Dies Resultat ist besonders bedeutungsvoll im Hinblick auf die schon früher† diskutierten Schwierigkeiten, die sich vom Standpunkt der Wellenmechanik bei der Erklärung der bei CCl_4, CH_4 und den Edelgasen gemessenen endlichen Depolarisationsgrade ergeben. Solange die Depolarisationsmessungen, wie sich erneut zeigt, so unsicher sind, muß die Frage nach einem endlichen Depolarisationsgrade bei den Edelgasen vorläufig als experimentell unentschieden angesehen werden. Bei CCl_4

---

* J. Ramankrishna Rao, Ind. Journ. **2**, 61, 1927.

** K. R. Ramanathan und N. Srinivasan, Proc. Ind. Ass. for Cult. Sc. **9**, 203, 1926.

*** J. Ramankrishna Rao, l. c.

**** Die Substanz wurde wegen etwaigen Cl_2-Gehaltes in der Apparatur umdestilliert und der Sättigungsdruck bei 0° zu 34,1 mm bestimmt (Sollwert nach Landolt-Börnstein 33,4 mm). 1% $CHCl_3$ würde übrigens erst einen Beitrag von etwa $-0{,}15 \cdot 10^{-15}$ ergeben.

† K. L. Wolf, G. Briegleb und H. A. Stuart, l. c.

dagegen möchten wir es als ziemlich wahrscheinlich ansehen, daß noch eine geringe, direkt experimentell nur sehr schwer feststellbare Anisotropie, herrührend von der Asymmetrie des C-Atoms, für die schon chemische Erfahrungen sprechen, vorhanden ist. In diesem Zusammenhang erscheint eine im hiesigen Institut vorbereitete Präzisionsmessung von Δ an CH_4, wo sich diese Asymmetrie des C-Atoms stärker als bei CCl_4 äußern müßte, besonders wichtig. Für eine kleine Anisotropie des CCl_4 spricht schon die Größe der an der Flüssigkeit gemessenen Kerrkonstanten*, $B = 7{,}4 \times 10^{-9}$, und ferner folgt aus den Messungen des Depolarisationsgrades an Flüssigkeiten, der auch wegen des Ramaneffektes zu groß sein dürfte, nach Krishnan für die Anisotropie der Flüssigkeit** $\delta^2 = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$. Es ist dies übrigens einer der wenigen Fälle, wo die Anisotropie aus dem Depolarisationsgrad bei der Flüssigkeit gerechnet nicht viel kleiner, sondern ungefähr gleich der Anisotropie des freien Moleküls ist, für die wir $\delta_0^2 = 1{,}2 \times 10^{-3}$ als obere Grenze gefunden haben, während fast durchweg δ^2 bei Flüssigkeiten viel kleiner als bei Gasen gefunden wird. Dieses Ergebnis erklärt sich zwanglos aus der Kugelgestalt und der großen Symmetrie des CCl_4 (vgl. Anhang S. 553 ff.). Daraus folgt weiterhin, daß bei Untersuchungen des Kerreffektes in Lösungen (vgl. Anhang) CCl_4 als Lösungsmittel besonders geeignet sein müßte.

Es sei hier nochmals darauf hingewiesen (siehe A I, S. 27 ff.), daß auch das vollkommen depolarisierte Ramanlicht den Depolarisationsgrad bei Gasen, wo die Intensität des Ramanlichtes nur etwa $1\,^0/_{00}$*** des gesamten Streulichtes ausmacht, praktisch nicht beeinflussen würde. Auch bei Flüssigkeiten wird, wenn dieses Intensitätsverhältnis, wie bisher geschätzt, wenige Prozente nicht überschreitet, das stark depolarisierte Ramanlicht — bei zweiatomigen Molekülen ist nach Mannebacks**** Rechnung der Depolarisationsgrad $\Delta = 0{,}75$ — nur bei sehr symmetrischen Molekülen einen merklichen Einfluß haben. Immerhin wäre eine exakte Untersuchung dieser Verhältnisse sehr erwünscht.

Äthyläther. Die Messung ergibt $K_e = -3{,}8 \cdot 10^{-15}$ bei 760 mm und 62,7°. Bekannt sind ferner das elektrische Moment $\mu = 1{,}14$†, der Brechungsindex für unendlich lange Wellen $n_\infty - 1 = 0{,}00177$†, und der Depolari-

---

* Die Kerrkonstante und der Depolarisationsgrad sind wegen der Wechselwirkung der Moleküle (vgl. S. 552, Anmerkung **) zu groß, d. h. die Anisotropie ist in Wirklichkeit kleiner.

** K. S. Krishnan, Phil. Mag. **50**, 702, 1925.

*** P. Pringsheim, Handb. d. Phys. XXI, S. 620, 1929.

**** C. Manneback, ZS. f. Phys. **62**, 224, 1930.

† H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **51**, 490, 1928.

sationsgrad $\Delta = 0{,}0256$*. Mit diesen Daten erhalten wir $K_{\varepsilon_1} = 3{,}75 \cdot 10^{-15}$ bei 62,7° und $K_{\varepsilon_2} = -7{,}55 \cdot 10^{-15}$. Die Achsen des Deformationsellipsoides legen wir so, daß (siehe Fig. 2) $\mu = \mu_3$ und $\mu_1 = \mu_2 = 0$ wird und daß b_2 senkrecht zur Ebene COC steht. Die Rechnung, die genau wie bei SO_2 (siehe E. A.) verläuft, ergibt für b_1, b_2 und b_3 bei Berücksichtigung der Zustandsgleichung die drei Bestimmungsgleichungen:

I. $2\,b_3 - b_1 - b_2 = -25{,}8 \cdot 10^{-25}$, Kerreffekt,

II. $b_1 + b_2 + b_3 = 262{,}0 \cdot 10^{-25}$, Mol. Refraktion,

III. $(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2 = 2950 \cdot 10^{-50}$, Lichtzerstreuung.

Daraus folgen für die einzelnen Polarisierbarkeiten folgende Werte (die Zweideutigkeit der Lösung läßt sich mittels der Silbersteinschen Theorie, nach der $b_{\min}$ in Richtung 2 fallen muß, beheben), die den früher bei Methyläther gefundenen Werten gegenüber gestellt seien.

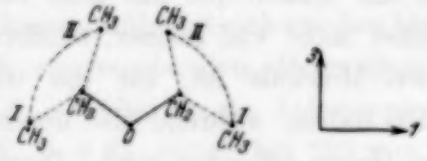


Fig. 2.

	Äthyläther		Methyläther		
			$\Delta = 0{,}02$	$\Delta = 0{,}026$	
b_1	112,6		64,6	ber. 66,6	
b_2	70,7	$\cdot 10^{-25}$	41,4	40,2	$\cdot 10^{-25}$
b_3	78,7		48,7	47,7	

Die Werte für Methyläther sind, wie schon früher ausgeführt, wegen des experimentell nicht bekannten Δ-Wertes mit einer kleinen Unsicherheit behaftet. Das ist aber unwesentlich für die folgende Betrachtung, die zeigen möge, wie die Eigenschaften des Deformationsellipsoides von Molekülen einer homologen Reihe bei Strukturfragen verwertet werden können.

Beim Vergleich der beiden Äther fällt die starke Zunahme von b_1, etwa $48 \cdot 10^{-25}$ auf, während b_2 und b_3 um etwa $29 \cdot 10^{-25}$ bzw. $30 \cdot 10^{-25}$ zunehmen. Der Ersatz einer CH_3-Gruppe durch C_2H_5 ergibt im Mittel einen Zuwachs von etwa $18 \cdot 10^{-25}$. Daß b_2 weniger, statt um 36 nur um $29 \cdot 10^{-25}$ zunimmt, ist, da sich nach der Silbersteinschen Theorie die senkrecht zur Ebene COC induzierten Momente gegenseitig schwächen müssen, zu erwarten und direkt wieder ein Beweis für die Richtigkeit dieser Theorie. Die Tatsache, daß offensichtlich b_1 viel mehr als b_3 zunimmt und daß b_2 ähnlich b_3 wird, deutet darauf hin, daß Stellung 1 der um OC drehbaren CH_3-Gruppe (siehe Fig. 2) als Lage minimaler potentieller Energie besonders ausgezeichnet ist, wie das bereits in einer

* J. Ramankrishna Rao, l. c.

früheren Arbeit* unter der Voraussetzung, daß der Valenzwinkel am O-Atom konstant und damit Stellung 2 wegen der räumlichen Behinderung ausgeschlossen sei, angenommen worden war. Eine Abschätzung der potentiellen Energie in dieser Stellung ergibt die Größenordnung $K \cdot T$, die nach L. Meyer** ausreicht, um die freie Drehbarkeit erheblich einzuschränken. In Stellung 2 müßte dagegen b_3 ungefähr gleich b_1 sein. Wäre Stellung 1 die einzig mögliche, so würde das Molekül fast Rotationssymmetrie besitzen, d. h. b_3 würde fast gleich b_2 werden. Der in Wirklichkeit beobachtete geringe Unterschied von $8 \cdot 10^{-25}$ deutet also darauf hin, daß daneben noch andere Stellungen der CH_3-Arme möglich sind, d. h. daß diese beschränkt um 1 drehbar sind.

Bei einer Spreizung des Winkels am O-Atom, wie sie Sänger*** zur Erklärung des gegenüber Methyläther verkleinerten elektrischen Moments annimmt (es genügen 10^0, um die beobachtete Momentänderung zu ergeben), und bei damit verbundener uneingeschränkter freier Drehbarkeit könnten b_2 und b_3 kaum so verschieden sein, und ferner müßte das Äthermolekül eine Anisotropie und damit einen Depolarisationsgrad ähnlich dem des Pentan (0,013) besitzen. In Wirklichkeit ist aber der Depolarisationsgrad doppelt so groß, was wieder für ein vorwiegend gestrecktes Molekül spricht. Somit ist unser Modell, in dem der Valenzwinkel am O-Atom derselbe wie bei Methyläther ist, und in dem die freie Drehbarkeit stark zugunsten von Stellung 1 eingeschränkt ist, noch am besten mit allen Beobachtungen im Einklang.

Das kleinere elektrische Moment des Äthyläthers kann dann nur durch die Polarisation der CH_3-Gruppen seitens der Bindungsmomente C—O erklärt werden. Eine quantitative Berechnung**** dieser induzierten Zusatz-

---

* H. A. Stuart, Phys. ZS. **31**, 81, 1930.

** L. Meyer, ZS. f. phys. Chem. (B) **8**, 27, 1930.

*** R. Sänger, Phys. ZS. **31**, 306, 1930.

**** Idealisiert man die Ladungsverteilung der C—O-Bindung durch ein äquivalentes punktförmiges elektrisches Moment in der Mitte der Verbindungslinie C—O, so findet man für das in der neuen als punktförmig angenommenen CH_3-Gruppe induzierte Moment (γ von $CH_3 = 24 \cdot 10^{-25}$, Abstand C—C $= 1{,}55 \cdot 10^{-8}$ cm) den Wert $\mu_1 = 0{,}31 \cdot 10^{-18}$, der von der jeweiligen Stellung der CH_3-Gruppe unabhängig ist. Für das resultierende Moment ergibt dann bei Stellung 1 die Vektoraddition $0{,}9 \cdot 10^{-18}$. Das wäre also das elektrische Moment des Äthermoleküls bei verschwindender Drehbarkeit. Da aber daneben in beschränktem Maße noch andere Stellungen möglich sind, in denen das resultierende Moment immer größer ist, muß das beobachtete mittlere Moment ebenfalls größer sein.

Anmerkung bei der Korrektur: Neuerdings haben Hugh M. Smallwood und K. F. Herzfeld, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 920, 1930 die zusätzlichen

momente ist nicht möglich, solange man über die Ladungsverteilung in der C—O-Bindung nichts näheres weiß. Eher wird es möglich sein, aus den beobachteten Zusatzmomenten rückwärts die Ladungsverteilung zu erschließen.

All diese Fragen würden sich viel besser erörtern lassen, wenn die Kerrkonstante des Propyläthers, deren Messung in Aussicht genommen ist, und vor allem die Depolarisationsgrade bei allen drei Äthern bekannt wären.

Wegen der Drehbarkeit der beiden CH_3-Gruppen bei Äthyläther sind die beobachteten Werte für die Kerrkonstante und den Depolarisationsgrad Mittelwerte aus allen möglichen Konstellationen. Folglich sind auch

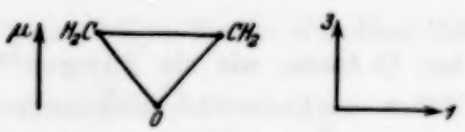


Fig. 3.

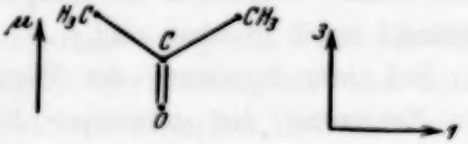


Fig. 4.

die angegebenen Polarisierbarkeiten Mittelwerte, wobei sich aber die Lage der Achsen wegen der Symmetrie der beiden Arme mit der Drehung nur wenig ändern wird.

Es macht sich also die freie Drehbarkeit beim Kerreffekt und beim Depolarisationsgrad viel allgemeiner bemerkbar als bei den elektrischen Momenten, wo eine Drehung von Alkylen wegen der Gleichheit der Bindungsmomente C—H und C—CH_3 das Gesamtmoment nicht beeinflußt, wenn nicht gerade die induzierten Zusatzmomente von der Drehung abhängen.

Äthylenoxyd. Gemessen ist $K_e = -10{,}2 \cdot 10^{-15}$ bei 760 mm und 19,5°. Außerdem ist nur das elektrische Moment zu $\mu = 1{,}88 \cdot 10^{-18}$ bekannt*. Aus der negativen Kerrkonstante (siehe Fig. 3) folgt zunächst, daß $b_1 + b_2 > 2\,b_3$ ist. Nimmt man noch hinzu, daß wegen der wechselseitigen Induktion b_2 die Achse kleinster Polarisierbarkeit sein muß, so ergibt sich $b_1 > b_3 > b_2$. Eine quantitative Berechnung des Deformationsellipsoides ist wegen des unbekannten Depolarisationsgrades unmöglich.

Aceton. Gemessen ist $K_e = 31{,}2 \cdot 10^{-15}$ für 760 mm und 83,1°. Außerdem sind bekannt das elektrische Moment** $\mu = 2{,}72 \cdot 10^{-18}$ und $\Delta = 0{,}017$***. Daraus berechnet sich $K_{e_1} = 9{,}8 \cdot 10^{-16}$ und $K_{e_2} = 30{,}2 \cdot 10^{-15}$, beide bei 760 mm und 83,1°.

---

induzierten Momente bei disubstituierten Benzolen unter plausiblen Annahmen berechnet und gezeigt, daß man so zu einer besseren Übereinstimmung mit der Erfahrung kommt, als wenn man das Gesamtmoment nur aus den einzelnen Bindungsmomenten zusammensetzt.

* H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **51**, 490, 1928.

** K. L. Wolf und E. Lederle, Phys. ZS. **29**, 948, 1928.

*** J. Ramankrishna Rao, l. c.

Das elektrische Moment fällt in die Richtung CO (siehe Fig. 4). Daß das O-Atom in einer Ebene mit den drei C-Atomen liegt, ist von vornherein wahrscheinlich und für diesen Fall sei die Berechnung des Deformationsellipsoides durchgeführt, die für die Polarisierbarkeiten eindeutig folgende Werte ergibt.

$$\left.\begin{aligned} b_1 &= 69{,}5 \\ b_2 &= 46{,}9 \\ b_3 &= 69{,}1 \end{aligned}\right\} \cdot 10^{-25}$$

Wir haben also das überraschende Ergebnis, daß b_1 fast gleich b_3 ist, d. h. daß das Acetonmolekül eine Symmetrieachse hinsichtlich seiner optischen Polarisierbarkeit, die mit b_2 zusammenfällt, besitzt. Gehen wir vom Aceton zu den höheren Ketonen über, d. h. ersetzen wir die CH_3-Gruppen durch längere Alkyle, so werden wir eine Zunahme der Anisotropie zu erwarten haben, was durch Messungen des Depolarisationsgrades von Rao*, der für Methylpropylketone 0,02 und für Diäthylketon 0,032 findet, bestätigt wird. Messungen der Kerrkonstanten von weiteren Ketonen sind geplant, und es ist zu erwarten, daß man dabei weiteren Aufschluß über ihren Bau erhalten wird.

Methylalkohol. Gemessen ist $K_e < \pm 0{,}4 \cdot 10^{-15}$ bei 760 mm und 98,8°; ferner sind das elektrische Moment** $\mu = 1{,}68 \cdot 10^{-18}$ und der Depolarisationsgrad*** $\Delta = 0{,}016$ bekannt. Daraus ergibt sich für $K_{e_1} + 0{,}3 \cdot 10^{-15}$ und für $K_{e_2} + 0{,}1 \cdot 10^{-15}$ bis $-0{,}7 \cdot 10^{-15}$, beides für 760 mm und 98,8°.

Aus der außerordentlich kleinen Kerrkonstante läßt sich folgendes schließen.

a) Das gestreckte Molekülmodell, d. h. der H-Kern in der Verlängerung von CO liegend, ist auszuschließen. Denn in diesem Falle würde die Linie COH Symmetrieachse und Richtung größter Polarisierbarkeit b_1 werden, das elektrische Moment würde in dieselbe Richtung fallen und K_{e_2} somit groß und positiv werden ($K_{e_2} = 11{,}4 \cdot 10^{-15}$ bei 98,8°).

b) Das Molekül ist also am O-Atom gewinkelt. Über die Größe des Winkels sagt die Kerrkonstante allein nichts aus, zumal wir von vornherein nicht angeben können, wie beim Methylalkohol die Achsen des Deformationsellipsoides liegen. Nur wenn das Molekül auch bei der Winklung am O-Atom mit CO als Symmetrieachse hätte, also $b_2 = b_3$ wäre (siehe Fig. 5), würde aus der beobachteten Kerrkonstanten folgen,

* J. Ramankrishna Rao, l. c.
** J. B. Miles, Phys. Rev. **34**, 962, 1929.
*** J. Ramakrishna Rao, l. c.

daß der Winkel zwischen der Richtung des elektrischen Momentes und der Achse größter Polarisierbarkeit b_1 zwischen 54,5° und 58° eingeschlossen wäre. Auch dieses Modell ist ganz unwahrscheinlich, da es mit den Vorstellungen der klassischen Strukturchemie, die einen Valenzwinkel von 110° fordern, im Widerspruch steht. Vielmehr dürfen wir nach Eucken und Meyer* annehmen, daß das elektrische Moment, welches sich aus den Bindungsmomenten $\overset{-}{O}\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{O}\overset{+}{C}$ zusammensetzt, eben wegen dieses Winkels von 110° senkrecht auf OC steht.

c) Dann folgt aber, daß das Molekül keine Symmetrieachse hinsichtlich seiner optischen Polarisierbarkeit besitzt, d. h. der auf der einen Seite von OC sitzende H-Kern zieht die Elektronen des Pseudoatoms OH soweit herüber, daß die Elektronenhülle auch nicht annähernd mehr symmetrisch um OC verteilt ist. Dann fällt natürlich auch die Achse größter Polarisierbarkeit nicht mehr in die Verbindungslinie OC, sondern sie wird (siehe Fig. 5) damit einen Winkel β, d. h. mit μ, das wir senkrecht zu OC annehmen, einen Winkel $\varkappa = 90 - \beta$ einschließen. Die Achse b_2 wird natürlich immer senkrecht zum ebenen Molekül stehen.

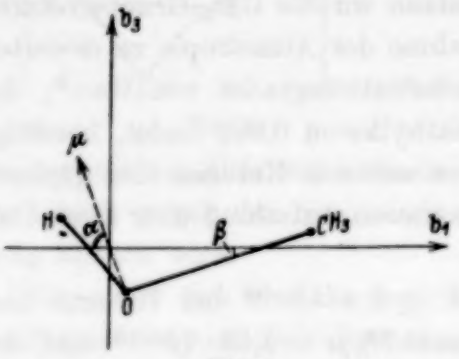


Fig. 5.

Trotz der Unsicherheit der Größe von β seien die einzelnen Polarisierbarkeiten für $\beta = 0°$, 20° und 30° angegeben, und zwar für $K_{e_2} = 0$, da sich dieselben, wie man sieht, nur wenig mit β ändern.

Polarisierbarkeiten für $K_{e_2} = 0$.

	$\beta = 0°$	$\beta = 20°$	$\beta = 30°$
$b_1 \cdot 10^{25}$ =	44,0	44,3	45,1
$b_2 \cdot 10^{25}$ =	29,3	29,9	31,1
$b_3 \cdot 10^{25}$ =	36,7	35,7	33,7

Für $K_{e_2} = -0{,}7 \cdot 10^{-15}$ würden sich die obigen Zahlen nur um 2 bis 4% ändern. Daß β größer als 30° wird, ist wohl ausgeschlossen, da die Achse maximaler Polarisierbarkeit mit OC keinen größeren Winkel als HCO bilden kann.

Äthylalkohol. Beobachtet ist $K_e < \pm 0{,}5 \cdot 10^{-15}$ bei 760 mm und 102°; ferner das elektrische Moment** $\mu = 1{,}696 \cdot 10^{-18}$ und Δ*** = 0,0088.

* A. Eucken und L. Meyer, Phys. ZS. **30**, 397, 1929.
** J. B. Miles l. c.
*** J. Ramakrishna Rao l. c.

Daraus folgt $K_{e_1} = 0{,}3 \cdot 10^{-15}$, $K_{e_2} = +0{,}2$ bis $-0{,}8 \cdot 10^{-15}$ für 760 mm und 102°. In derselben Weise wie bei CH_3OH folgt auch hier die Winklung am O-Atom und die Unsymmetrie des Moleküls. Die neu hinzukommende CH_3-Gruppe ist als praktisch frei drehbar anzusehen. Infolge dieser Rotation ändert sich dauernd die Größe und vor allem auch die Orientierung des optischen Deformationsellipsoides, d. h. die Lage der Hauptachsen; von einer numerischen Berechnung sei deshalb abgesehen.

Anhang.

Zur Deutung des Kerreffekts in Flüssigkeiten.

Bekanntlich versagt bei Flüssigkeiten die Langevin-Bornsche Theorie des Kerreffektes und die bisher unternommenen Versuche, diese Schwierigkeit zu beheben, sind nicht befriedigend. Es soll daher im folgenden die ganze Sachlage einer kritischen Betrachtung unterzogen werden. Dabei wird sich ergeben, unter welchen Gesichtspunkten man das Problem, vor allem experimentell, mit einiger Aussicht auf Erfolg in Angriff nehmen kann.

Wir gehen dabei von bekannten, vor allem beim Studium der molekularen Lichtzerstreuung gewonnenen Ergebnissen aus und beschränken uns dabei, um die Verhältnisse nicht noch mehr zu komplizieren, auf dipollose Moleküle.

a) Die Anisotropie in Flüssigkeiten. In der Annahme, daß dem einzelnen Molekül auch in Flüssigkeiten eine charakteristische Anisotropie zugeschrieben werden könne, und daß die Moleküle vollkommen ungeordnet seien, hat Ramanathan* folgende Beziehung zwischen der Anisotropie des Einzelmoleküls

$$\delta^2 = \frac{(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2}{2[b_1 + b_2 + b_3]^2} \tag{1}$$

(b_1, b_2 und b_3 die Polarisierbarkeiten des Moleküls in Richtung der drei Hauptachsen seines optischen Deformationsellipsoides) und dem in Flüssigkeiten gemessenen Depolarisationsgrad Δ abgeleitet:

$$\Delta = \frac{6\delta^2}{\frac{5RT\beta N}{N_L} + 7\delta^2}. \tag{2}$$

Dabei bedeuten N_L die Loschmidtsche Zahl, N die Zahl pro Kubikzentimeter, β die Kompressibilität und R die allgemeine Gaskonstante. Aus (2) berechnet sich:

$$\delta^2 = \frac{5RT\beta N}{N_L} \cdot \frac{\Delta}{6 - 7\Delta}. \tag{3}$$

* K. R. Ramanathan, Proc. Ind. Ass. f. Cult. of Sc. **8**, 181, 1923.

Drückt man in der Langevinschen Formel für den Kerreffekt

$$B = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{4n\gamma\lambda}\cdot\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \cdot\frac{1}{45kT}[(a_1-a_2)(b_1-b_2)+(a_2-a_3)(b_2-b_3)+(a_3-a_1)(b_3-b_1)], \quad (4)$$

wofür wir nach Gans bei Benutzung der Näherungsformel

$$\frac{a_1-a_2}{b_1-b_2} = \frac{a_2-a_3}{b_2-b_3} = \cdots \frac{n_\infty^2-1}{n^2-1}$$

auch schreiben können:

$$B = \frac{(n_\infty^2-1)(n^2+2)}{4\cdot n\cdot\gamma\cdot\lambda}\cdot\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2\cdot\frac{1}{45\cdot kT}[(b_1-b_2)^2+(b_2-b_3)^2+(b_3-b_1)] \quad (5)$$

$[(b_1-b_2)^2+\cdots]$ mittels (1) und (2) durch Δ aus, so erhält man

$$B = \frac{3}{8}\beta\frac{(n_\infty^2-1)(n^2-1)}{\pi\cdot n\cdot\lambda}\cdot\frac{\Delta}{6-7\Delta}\cdot\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2, \quad (6)$$

d. h. eine Formel, die sich von der schwankungstheoretisch abgeleiteten Kerreffekt und Depolarisationsgrad verknüpfenden Beziehung von Gans*

$$B = \frac{3}{8}\beta\frac{(n_\infty^2-1)(n^2-1)}{\pi n\lambda}\cdot\frac{\Delta}{6-7\Delta} \quad (7)$$

nur durch den Faktor $\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2$ unterscheidet. Auf diese Identität hat zuerst Ramanathan hingewiesen**. Die Ganssche Beziehung zwischen Δ und β, die bei ihrer Herleitung alle Unsicherheiten molekularer Art und des inneren Feldes vermeidet, ist bei dipollosen Molekülen durchweg sehr gut bestätigt*** und darf daher als grundlegend angesehen werden.

---

* R. Gans, ZS. f. Phys. **17**, 353, 1923. Die dort abgeleitete Formel enthielt noch den Faktor $\frac{(\varepsilon+2)\cdot(n^2+2)}{3^2}$, der, wie M. Didlaukies, Ann. d. Phys. **5**, 205, 1930, endgültig exakt nachgewiesen hat, bei der schwankungstheoretischen Ableitung wegfällt. Das deutet darauf hin, daß bei der molekulartheoretischen Ableitung der Langevinschen Formel der Ausdruck für das am Molekül angreifende Feld einer Revision bedarf.

** K. R. Ramanathan, Ind. Journ. of Phys. **1**, 413, 1927, der umgekehrt von der alten Gansschen Beziehung ausgehend gerechnet hat, findet für B einen Ausdruck, der sich von der Langevinschen Formel nur durch den Faktor $\frac{(\varepsilon+2)(n^2+2)}{3^2}$, wofür bei Langevin $\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2$ steht, unterscheidet.

*** R. Gans, ZS. f. Phys. **17**, 353, 1923 und J. Cabannes, La diffusion de la lumière, S. 247. Paris 1929.

Nun lehrt die Erfahrung weiterhin, daß δ^2, berechnet aus Formel (8), wie vor allem Rao* gezeigt hat, bei dipollosen Flüssigkeiten immer wesentlich kleiner ist, als die aus dem Depolarisationsgrade bei der Lichtzerstreuung an Dämpfen mittels der Beziehung**

$$\delta^2 = \frac{5\,\Delta}{6 - 7\,\Delta} \tag{8}$$

berechnete Anisotropie, die wir zur besseren Unterscheidung jetzt mit δ_0^2 bezeichnen wollen und die durch die Beziehung

$$\delta_0^2 = \frac{(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2}{2\,[b_1 + b_2 + b_3]^2} \tag{9}$$

definiert ist. Ganz entsprechend ergibt sich die Anisotropie eines Moleküls mit der bezeichnenden Ausnahme von CCl_4, aus der Kerrkonstanten der Flüssigkeit mittels der Langevinschen Formel berechnet, immer kleiner als δ_0^2, d. h. die Größe δ^2 bestimmt durch Gleichung (3) bedeutet nicht mehr die Anisotropie δ_0^2 des isolierten Moleküls, wie sie im Dampfzustand beobachtet wird. Es ist also Beziehung (1) ungültig und somit ist bei Flüssigkeiten auch nicht mehr die Langevinsche Formel mit der Gansschen identisch.

Trotzdem können wir auch bei Flüssigkeiten diese Identität wenigstens formal aufrecht erhalten, wenn wir die Langevinsche Formel wie folgt schreiben.

$$B = \frac{\gamma\,(n_\infty^2 - 1)\,(n^2 + 2)\,(\varepsilon + 2)^2}{2\,n\,\lambda} \cdot \frac{1}{45\,k\,T} \cdot \delta^2. \tag{10}$$

Denn in dieser Form läßt sie sich sowohl für Gase wie für Flüssigkeiten benutzen, d. h. in die allgemein gültige Ganssche Formel überführen (von der hier unwesentlichen Unstimmigkeit wegen des Faktors $(\varepsilon + 2/3)^2$ in der molekulartheoretisch abgeleiteten Langevinschen Formel, die noch einer Aufklärung bedarf, sei abgesehen), wenn wir nur bei Flüssigkeiten unter δ^2 die durch Gleichung (3) definierte, direkt meßbare und weiterhin mit δ_{fl}^2 bezeichnete Größe verstehen, während bei Gasen δ^2 die mittels Gleichung (9) definierte, direkt die optische Anisotropie des Einzelmoleküls messende Größe δ_0^2 bedeuten soll.

---

* J. Ramakrishna Rao, Ind. Journ. **2**, 61, 1927.

** Bei idealen Gasen, wo wegen $\beta = \frac{1}{p}\,\frac{R\,.\,T\,.\,\beta\,.\,N}{N_L} = 1$ ist, geht Formel (3) direkt in (8) über.

Diese Verhältnisse lassen uns vermuten, daß man auch in Flüssigkeiten von einer Anisotropie der sich orientierenden Moleküle oder eher Molekülgruppen sprechen darf. Dabei wird die Anisotropie δ^2_{fl} des in Wechselwirkung mit seinen Nachbarmolekülen stehenden Moleküls einen temperaturabhängigen Mittelwert aus der Anisotropie aller möglichen Konstellationen darstellen. Dazu kommt eventuell als weitere Komplikation, daß das am Molekül angreifende Feld F nicht mehr gleich $E(\varepsilon + 2/3)$ gesetzt werden darf.

Wie erklärt sich der Unterschied zwischen δ^2_{fl} und δ^2_0? Von Gans* ist theoretisch nachgewiesen worden, daß wegen der wechselseitigen Induktion der Moleküle mit wachsender Dichte eine Zunahme des Depolarisationsgrades auftreten müßte, und daß dann eine zu große Anisotropie gefunden wird**. Dieser Effekt, der auch bei völlig isotropen Molekülen einen endlichen Depolarisationsgrad ergeben kann, ist von Isnardi*** an Gummiguttlösungen beobachtet worden. Bei Flüssigkeiten muß aber noch eine andere Ursache vorliegen, da hier fast immer eine viel geringere Anisotropie als im Dampf beobachtet wird. Das läßt sich wohl nur so verstehen, wie zuerst Ramanathan vermutet hat, daß sich in Flüssigkeiten Molekülgruppen kleinerer Anisotropie aus irgendwelchen strukturellen Gründen besonders häufig bilden. Bei Molekülen von der Form eines langgestreckten Ellipsoides, z. B. bei höheren gesättigten normalen Kohlenwasserstoffen werden bei dichter Packung, schon aus rein geometrischen Gründen, Komplexe parallel ausgerichteter Moleküle besonders wahrscheinlich sein. Daß diese Gruppenbildung durch die wechselseitigen Anziehungskräfte noch unterstützt wird, d. h. daß wir es mit einer Assoziationserscheinung****, und zwar einer wesentlich temperatur- und nicht dichteabhängigen Wechselwirkung der Moleküle zu tun haben, dafür

* R. Gans, Ann. d. Phys. **62**, 331, 1920.

** Zwei benachbarte isotrope Moleküle stellen wegen der Wechselwirkung eine anisotrope Konfiguration dar. Dieser Effekt ergibt z. B. bei CCl_4, das für die Rechnung als völlig isotrop angenommen sei, nach Gans einen scheinbaren Depolarisationsgrad

$$\Delta = \frac{8\,\gamma^2 \cdot \pi \cdot N}{5 \cdot \sigma^3 \cdot n^4}$$

(σ der Moleküldurchmesser), d. h. wenn wir $\sigma = 4 \cdot 10^{-8}$ cm wählen, beim Dampf $\Delta \sim 1 \cdot 10^{-4}$, bei der Flüssigkeit $\Delta = 0{,}013$. Beobachtet ist bei Flüssigkeiten $\Delta = 0{,}05_6$. Auf diesen Effekt ist also bei einer späteren molekular-theoretischen Auswertung von Depolarisationsgrad- und Kerreffektmessungen in Flüssigkeiten, vor allem bei ziemlich isotropen Molekülen, zu achten.

*** T. Isnardi, Ann. d. Phys. **62**, 573, 1920.

**** An dieser sind natürlich immer wieder andere Moleküle beteiligt, d. h. es bilden sich keine langlebige selbständige Mehrfachmoleküle.

spricht vor allem die Tatsache, daß nach Raos Untersuchungen δ^2_{fl}* mit wachsender Temperatur rasch größer und einige zehn Grade unterhalb der kritischen Temperatur gleich δ^2_0, d. h. gleich einem Mehrfachen des Wertes bei Zimmertemperatur wird. Gerade das müssen wir erwarten, wenn unsere Annahme von der Assoziation anisotroper Moleküle richtig ist, da bei der kritischen Temperatur die kinetische Energie der Moleküle bereits so groß geworden ist, daß diese vollkommen frei sind, d. h. daß sie keine flüssige Phase mehr bilden können. Für die Richtigkeit dieser Vorstellungen sprechen vor allem auch die Untersuchungen der Zerstreuung von Röntgenstrahlen an flüssigen normalen Kohlenwasserstoffen von Stewart**, aus denen mit ziemlicher Sicherheit folgt, daß bei diesen langgestreckten Molekülen Gruppen mit mindestens genähert parallel ausgerichteten Molekülen besonders häufig sind, womit sich sofort qualitativ die kleinere Anisotropie*** erklären läßt.

Ferner sind zur Erklärung mechanische Deformationen der Moleküle herangezogen worden. — So ist es nach Cabannes**** denkbar, daß höhere Kohlenwasserstoffe, die beim freien Molekül als vorwiegend gestreckte Zickzackketten angenommen werden, bei dichter Molekülpackung wegen ihrer großen inneren Beweglichkeit (freie Drehbarkeit) häufig zusammengedrückt werden, so daß die Anisotropie des Einzelmoleküls abnehmen muß. Es wird also δ^2_{fl} im allgemeinen keine einfache Funktion von individuellen Molekülkonstanten sein, und außerdem wird diese Größe wahrscheinlich noch einen Faktor für das anisotrope innere Feld (siehe nächsten Absatz) enthalten.

Einen ganz anderen Weg haben in den letzten Jahren Raman und Krishnan† eingeschlagen, indem sie, dem Molekül auch in der Flüssigkeit die Anisotropie des freien Moleküls δ^2_0 zuordnend, die Anisotropie des am Molekül angreifenden Polarisationsfeldes berücksichtigen, wie sie sich ergibt, wenn die umgebenden, sonst als *vollkommen ungeordnet* angenommenen Moleküle einen Hohlraum elliptischer Gestalt, dessen Begrenzung mit

---

* S. Ramachandra Rao, Ind. Journ. **2**, 7, 1927.

** B. G. W. Stewart, Phys. Rev. **31**, 174, 1928; vgl. auch Reviews of modern Physics **2**, 116, 1930.

*** Zwei parallel ausgerichtete nebeneinander liegende lange Moleküle = stellen ein weniger anisotropes Gebilde als das Einzelmolekül dar, während diese Anordnung — — natürlich eine größere Anisotropie ergeben würde. Dazu paßt sehr gut, daß bei CCl_4 δ^2 fl fast gleich δ^2_0 ist, d. h. bei annähernd kugelsymmetrischen Molekülen werden solche Effekte sehr klein (vgl. weiter oben).

**** J. Cabannes, l. c. S. 257.

† C. V. Raman und K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 1, 1927 und Phil. Mag. **5**, 498, 1928.

der durch Röntgenuntersuchungen bestimmbaren Oberfläche des Moleküls zusammenfallen soll, polarisieren. Tatsächlich erhalten sie bei Berücksichtigung dieser Anisotropie für die Lichtzerstreuung und den Kerreffekt Formeln, welche bei einigen gesättigten Kohlenwasserstoffen und beim Benzol die beobachteten Δ-Werte bei Zimmertemperatur besser wiedergeben*.

Trotzdem müssen wir diese das innere Feld berücksichtigenden Ansätze von Raman und Krishnan in ihrer jetzigen Form ablehnen, und zwar aus folgenden Gründen. Einmal ist man im Sinne der Silbersteinschen Theorie, welche die Anisotropie des freien Moleküls auf die wechselseitige Induktion der das Molekül bildenden isotropen Atome und Atomgruppen zurückführt, nicht berechtigt, dem Molekül auch in Flüssigkeiten, wo seine Atome noch in Wechselwirkung mit Atomen von Nachbarmolekülen stehen, von vornherein die Anisotropie des freien Moleküls zuzuschreiben. Dieser Punkt bedarf einer besonderen Prüfung. Ferner entspricht die Annahme, daß die Moleküle vollkommen ungeordnet das zu polarisierende Molekül umgeben, wie die Röntgenuntersuchungen zeigen, sicher nicht den Tatsachen**. So ist es nicht verwunderlich, daß die nach den Formeln von Raman und Krishnan berechnete Temperaturabhängigkeit von Δ keineswegs mit der Erfahrung übereinstimmt. Wie ein Blick auf Tabelle 3 lehrt, nimmt vielmehr der beobachtete Depolarisationsgrad viel langsamer als der berechnete ab, offenbar infolge der Zunahme der Anisotropie δ^2_{fl} mit wachsender Temperatur***.

Diese beobachtete geringere Abnahme von Δ mit der Temperatur ist, wie jetzt gezeigt werden soll, weiterhin die Ursache dafür, daß auch

* Auch erhält man aus ihren Formeln für Δ und B bei Elimination der Anisotropie ohne weiteres wieder die Ganssche Beziehung.

** Die Voraussetzungen der Theorie von Raman und Krishnan entsprechen noch am ehesten einer verdünnten Lösung langgestreckter Moleküle in einem Medium isotroper Moleküle (CCl_4).

*** Neuerdings versuchen K. S. Krishnan und S. Ramachandra Rao (Ind. Journ. of Phys. **4**, 39, 1929) den beobachteten Temperaturgang von Δ durch eine Änderung der Anisotropie des Polarisationsfeldes mit der Dichte zu erklären. Doch ist es unverständlich, wie z. B. bei Pentan, wo bei einer Verdichtung von 0,0036 (Gaszustand bei 0° und 760 mm) auf 0,46 (Flüssigkeit bei 160°), d. h. bei einer Verdichtung auf das über hundertfache das Polarisationsfeld völlig isotrop bleibt (in unserer Ausdrucksweise δ^2_{fl} unverändert $= \delta^2_0 = 11 \cdot 10^{-3}$), bei der weiteren ganz geringen Verdichtung auf 0,613 (Flüssigkeit bei 30°) dieses Feld plötzlich so anisotrop werden kann, daß in diesem kleinen Dichteintervall der Depolarisationsgrad Δ auf den dritten Teil des Wertes, den er bei völlig isotropem Polarisationsfeld haben würde, absinkt (δ^2_{fl} nur noch $3{,}3 \cdot 10^{-3}$). Dieser Verlauf von Δ spricht also nicht für einen Dichte-, sondern für einen Temperatureffekt, d. h. für Assoziation.

Tabelle 3.

T	Pentan		Benzol	
	Δ berechnet nach Raman-Krishnan	Δ beobachtet	Δ berechnet nach Raman-Krishnan	Δ beobachtet
20°	0,1	0,075	$0{,}49_5$	$0{,}48_5$
100°	0,034	0,058	0,31	$0{,}39_4$

beim Kerreffekt die von der Raman-Krishnanschen Theorie geforderte Temperaturabhängigkeit ganz anders als die mittels der Gansschen Beziehung (5) berechnete verläuft.

b) Die Temperaturabhängigkeit des Kerreffektes in Flüssigkeiten. Bekanntlich ist bei Flüssigkeiten die von der Langevin-Bornschen Theorie geforderte Temperaturabhängigkeit auch bei dipollosen Stoffen durch die Beobachtung keineswegs bestätigt*. Das müssen wir auch erwarten, da, wie aus den Ergebnissen bei der Lichtzerstreuung folgt, in Flüssigkeiten gar nicht mit der Anisotropie δ_0^2 des im Dampfzustand isolierten Moleküls gearbeitet werden darf**.

Ersetzt man vielmehr in der Gansschen Formel (7) für den Kerreffekt Δ durch die mittels Gleichung (8) definierte Anisotropie δ_n^2, so erhält man die Langevinsche Formel (10) mit dem temperaturabhängigen Anisotropiefaktor δ_n^2, d. h. für B ergibt sich ein unregelmäßiger Temperaturverlauf (und zwar ist wegen der Zunahme von δ_n^2 mit wachsender Temperatur eine viel geringere Abnahme als nach der alten Langevinschen Theorie zu erwarten). Aus der allgemein gültigen Gansschen Beziehung ergibt sich natürlich wegen ihrer Identität mit der Langevinschen Formel (10), wenn man für Δ die bei den verschiedenen Temperaturen beobachteten Depolarisationsgrade einsetzt, derselbe unregelmäßige Temperaturgang. Auf diese Weise kann man also einwandfrei die Kerrkonstanten als Funktion der Temperatur, wenn Δ bekannt ist, vorausberechnen.

---

* Eine deshalb von Lundblad, Optik der dispergierenden Medien, Upsala 1920, vorgeschlagene Erweiterung des Langevinschen Ansatzes (Berücksichtigung der asphärischen Wirkungsfläche) würde zwar die beobachtete Temperaturabhängigkeit, z. B. bei CS_2, besser wiedergeben, doch weichen die nach ihm berechneten Kerrkonstanten in ihrer absoluten Größe noch mehr als die nach Langevin berechneten von den beobachteten ab.

** Implizit ist natürlich die Anisotropie des Einzelmoleküls insofern für den Kerreffekt maßgebend, als, thermodynamisch gesprochen, die Anisotropie des Volumenelements, die sowohl Kerreffekt als Depolarisation ergibt, erst durch die Anisotropie des Einzelmoleküls möglich wird.

Die Theorie von Raman-Krishnan dagegen, die mit einer temperaturunabhängigen Anisotropie des Einzelmoleküls arbeitet, ergibt im wesentlichen dieselbe Temperaturabhängigkeit* wie die Theorie von Langevin. Ein Zahlenbeispiel möge das illustrieren. In Tabelle 4 ist die Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten von Pentan, nach den verschiedenen Theorien berechnet, eingetragen. Es zeigt sich, daß die

Tabelle 4.

Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten des Pentans.

Berechnet unter Benutzung der Kerrkonstanten bei Zimmertemperatur		Aus den beobachteten Δ-Werten mit der Ganssschen Formel voraus berechnet
nach Langevin	nach Raman-Krishnan	
$\frac{B_{30^0}}{B_{100^0}} = 1{,}46$	1,42	etwa 0,9

alte Langevinsche Theorie und der modifizierte Ansatz von Raman-Krishnan praktisch dieselbe Temperaturabhängigkeit ergeben, während die Ganssche Formel wegen des außerordentlich raschen Anwachsens der Kompressibilität und der geringen Abnahme von Δ sogar eine kleine Zunahme von B ergibt**.

Es sind also offensichtlich die alte Langevinsche Theorie sowie die Theorie des anisotropen Polarisationsfeldes von Raman-Krishnan im Falle des Pentans mit der Erfahrung nicht zu vereinen. Leider ist eine weitere Prüfung der Theorie zurzeit unmöglich, da bei dipollosen Stoffen nur die Kerrkonstante des CS_2 auf ihre Temperaturabhängigkeit untersucht ist, und gerade hier fehlen die entsprechenden Daten für den Depolarisationsgrad.

Um zu einer quantitativen Theorie des Kerreffektes und der Lichtzerstreuung in Flüssigkeiten zu gelangen, muß man daher zunächst einmal an dipollosen Stoffen wie CS_2, CCl_4, C_6H_6 und vor allem an gesättigten normalen Kohlenwasserstoffen, wo die Unterschiede δ_{fl}^2 und δ_0^2 besonders groß sind, die Temperaturabhängigkeit von B, Δ und β bestimmen. So wird es möglich sein, die Größe δ_{fl}^2 molekulartheoretisch zu deuten, d. h.

* Diese ist nur wegen der geringen Dichteabhängigkeit des anisotropen Polarisationsfeldes nicht identisch mit der nach Langevin.

** Diese Zunahme von B ist nicht erstaunlich, da δ_{fl}^2 nach Rao bei 100° etwa dreimal größer als bei 30° ist. Bei CS_2 dagegen ist δ_{fl}^2 schon bei Zimmertemperatur ungefähr gleich δ_0^2, d. h. die Anisotropie wird nur wenig mit T zunehmen, und damit ist eine starke Abnahme von Δ [Formel (2)] zu erwarten, so daß die beobachtete Abnahme von B mit T verständlich ist.

endgültig festzustellen, ob die Abweichungen der bisherigen Theorien von der Erfahrung, wie wir vermuten, im wesentlichen auf Assoziationserscheinungen beruhen, und ob außerdem der übliche Ausdruck für das im Mittel am Molekül angreifende Feld wirklich einer Revision bedarf*. Es wird sich fernerhin ergeben, ob und unter welchen Bedingungen in Flüssigkeiten, eventuell in verdünnten Lösungen, das einzelne Molekül als freies Individuum behandelt werden darf und somit einer Messung zugänglich gemacht werden kann.

Zusammenfassend können wir sagen, daß vorläufig nur der Kerreffekt in Gasen geeignet ist, Fragen des Molekülbaues quantitativ zu verfolgen, dagegen erscheint das Studium des Kerreffektes und der Lichtzerstreuung von Flüssigkeiten und Lösungen (CCl_4 als Lösungsmittel!) in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte ein ausgezeichnetes Hilfsmittel, und zwar ein viel feineres als die entsprechenden Messungen der Molekularrefraktion bzw. -polarisation zu sein, um an die Struktur der Flüssigkeiten und an das Problem der molekularen Wechselwirkungen, d. h. an das innere Feld heranzukommen. Solche Untersuchungen sind im hiesigen Institut in Angriff genommen.

Herrn Prof. Gans möchte ich auch an dieser Stelle für sein ständiges Interesse an dieser Untersuchung und für manche anregende Diskussion herzlichst danken.

Königsberg (Pr.), II. Physikalisches Institut, Juni 1930.

* Die Bestätigung der Gansschen Beziehung und die Erfahrungen bei der Molekularpolarisation verdünnter Lösungen zeigen schon, wie weitgehend bei dipollosen Stoffen die Lorentz-Lorenzsche Beziehung bzw. die von Clausius-Mosotti erfüllt ist.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. VIII. Supraleitfähigkeit von Niobium*.

Von **W. Meissner** und **H. Franz** in Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. Juli 1930.)

Das untersuchte Niobium war ein Blechstreifen von 43 mm Länge, etwa 0,6 mm Breite und 0,09 mm Dicke. Die Widerstandsmessung erfolgte mit einem Diesselhorstschen Kompensationsapparat, Strom und Spannungsdrähte waren nur angeklemmt. Die Entfernung der Spannungsdrähte betrug 32,3 mm. Die Niobiumprobe wurde uns von Herrn Professor Laszlo (Universität London) zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle vielmals danken.

Herr Dr. Noddack, der die Freundlichkeit hatte, eine röntgenographische Analyse des Niobiums vorzunehmen, fand als Verunreinigung 1,5% Zinn, 0,05% Eisen, 0,02% Tantal. Die Ergebnisse der Widerstands-

Tabelle 1. Widerstand von Niobium.

Temperatur °C abs.	$\frac{R}{R_0} = r$ für Pb	$\frac{R}{R_0} = r$ für Nb	Belastungsstrom in Amp.
273,16	1	1	
77,72		$0{,}499_1$	0,10
20,34		$0{,}338_9$	
8,69	0,001 55	$0{,}333_0$	0,42
8,54	0,001 42	fällt „ $0{,}000_0$	
8,74	$0{,}001\,60_5$	$0{,}333_0$	0,164
8,20	$0{,}001\,16_5$	fällt $0{,}000_0$	
8,18	0,001 14	$0{,}000_0$ steigt	0,16
8,74	$0{,}001\,60_5$	$0{,}333_0$	
4,20		$< 1{,}33 \cdot 10^{-7}$	0,33

R_0 bei 273,16° abs. $1{,}655 \cdot 10^{-1}$ Ω.

* Eine vorläufige Mitteilung über die Supraleitfähigkeit von Niobium und die Lage seines Sprungpunktes machte der Erstgenannte von uns bereits auf der Tagung des Deutschen Kältevereins in Stuttgart am 5. Juni (vgl. die Veröffentlichung dieses Vortrages in der ZS. f. d. gesamte Kälteind. 1930).

messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. R bedeutet den Widerstand bei der Meßtemperatur, R_0 den bei 0° C.

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß das untersuchte Niobium zwischen 8,74 bis 8,18° abs. supraleitend wird. Die Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit ist in Fig. 1 dargestellt. Beobachtungspunkte auf der Übergangskurve sind nicht eingetragen, da in dem fraglichen Temperaturgebiet die Temperaturkonstanz nicht ausreichte, um den Verlauf der Übergangskurve genau zu bestimmen.

Die Herstellung und Messung der Temperaturen oberhalb 4,2° abs., d. h. oberhalb des normalen Siedepunktes des Heliums, erfolgte in folgender Weise: das Niobium war zusammen mit einem Bleiwiderstandsthermometer in dem Heliumverflüssiger eingebaut. Niobium und Bleidraht waren gemeinschaftlich von einer Kupferhülle umgeben, so daß nennenswerte Temperaturdifferenzen zwischen ihnen nicht auftreten konnten. Mit dem Heliumverflüssiger wurde nun das Helium nicht direkt verflüssigt, sondern bis zur gewünschten Temperatur abgekühlt. Dies wurde durch geeignete Einregulierung des Druckes vor dem Entspannungsventil und der Menge des pro Zeiteinheit entspannten Heliums erzielt. Wie man aus Tabelle 1 ersieht, ergaben sich beim langsamen Herauf- und Heruntergehen der Temperatur für den Niobiumwiderstand nahezu die gleichen Werte bei gleicher Temperatur, so daß durch den Temperaturgang wesentliche Fehler bei der Bestimmung der Sprungpunktstemperatur nicht verursacht sein können. Es ist aber wohl möglich, daß die Sprungkurve bei genauer Prüfung noch etwas steiler verläuft als in Fig. 1 eingetragen ist. Die Aufnahme der Sprungpunktskurve erfolgte folgendermaßen: der Widerstand des Niobiums und der des Bleidrahtes wurde mit zwei verschiedenen Kompensationsapparaten, jeder für sich, in Abhängigkeit von der Zeit festgestellt. Durch Vereinigung der so gewonnenen Zeit-Widerstandskurven für Blei und Niobium wurde dann eine Beziehung zwischen Widerstand

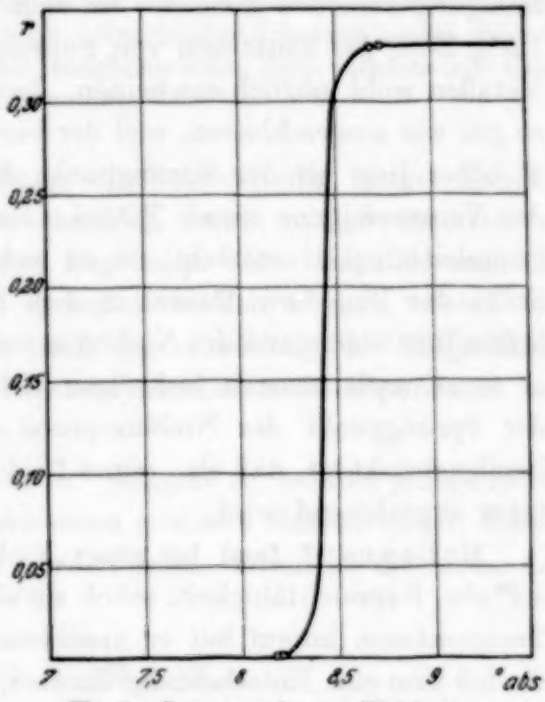


Fig. 1. Sprungpunkt von Niobium.

des Bleies und dem des Niobiums am gleichen Zeitpunkt erhalten. Aus dem Widerstand des Bleidrahtes konnte die Temperatur ermittelt werden, da der Widerstand des Bleies an seinem Sprungpunkt bestimmt war, und so die Beziehung zwischen Bleiwiderstand und Temperatur unter Verwendung der in Leiden für eine andere Bleisorte erhaltenen Kurve festgelegt werden konnte. Der Widerstand des Bleidrahtes am Sprungpunkt war $0{,}75 \cdot 10^{-3}\, R_0$ (R_0 = Widerstand bei 0° C), während der betreffende Wert für das in Leiden untersuchte Blei $1 \cdot 10^{-3}\, R_0$ ist. Das verwendete Blei, das einem früher von der Firma Schuchardt bezogenem Vorrat entstammte, scheint danach reiner zu sein als das in Leiden untersuchte Blei.

Es fragt sich, ob die Supraleitfähigkeit des untersuchten Niobiums wirklich dem Niobium selbst zuzuschreiben ist, oder durch eine Verunreinigung zustande kommt. An sich würde durch eine Beimengung von 1,5% Zinn das Entstehen von Supraleitfähigkeit bei nicht supraleitenden Metallen wohl möglich erscheinen. In vorliegendem Falle scheint das aber so gut wie ausgeschlossen, weil der beobachtete Sprungpunkt um mehr als 4° höher liegt als der Sprungpunkt des Zinns. Ähnliches gilt bezüglich der Verunreinigung durch Tantal. Daß durch die Beimengung an Eisen Supraleitfähigkeit entsteht, ist an sich außerordentlich unwahrscheinlich. Sollte das Zinn bzw. Tantal in dem Niobium gelöst sein, wie nach dem hohen Restwiderstand des Niobiums von $0{,}33\, R_0$ anzunehmen ist, so würde es sogar nach unseren bisherigen Erfahrungen wahrscheinlich sein, daß der Sprungpunkt der Niobiumprobe durch die Verunreinigungen etwas herabgedrückt ist, daß also reines Niobium noch bei etwas höherer Temperatur supraleitend wird.

McLennan* fand bei einer Niobiumprobe, die er untersuchte, bei 4,2° abs. Supraleitfähigkeit, schob sie aber auf Tantalgehalt. Bis zu hohen Temperaturen hinauf hat er anscheinend das Niobium nicht untersucht, so daß ihm eine Entscheidung darüber, ob seine Annahme wirklich zutraf, nicht möglich war.

Das Niobium ist unter den reinen Metallen dasjenige mit höchstem Sprungpunkt; einen noch höheren Sprungpunkt als Niobium selbst weist Niobiumcarbid auf, das bei etwa 10° abs. supraleitend wird**.

---

* J. C. McLennan, Trans. Roy. Soc. Canada (3) **23**, 287—306, 1929, Nr. 2.

** W. Meissner und H. Franz, Die Naturwissensch. **18**, 418—419, 1930.

Über eine mögliche Wirkung kurzwelliger Strahlung auf Atomkerne.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1930.)

Es wird die Beobachtung beschrieben, daß nach der Beleuchtung durch Röntgen- und γ-Strahlen Elemente, die schwerer als As sind, radioaktive Erscheinungen (Szintillationen und Ionisation) aufweisen. Anschließend werden einige theoretische Betrachtungen über die dabei möglicherweise sich vollziehende Umwandlung von Elementen diskutiert.

Obwohl das Ziel dieser Mitteilung die Beschreibung einiger Experimentalergebnisse bildet, ist es zweckmäßig, zuerst einige theoretische Fragen zu klären. Da die erwähnten Ergebnisse unter anderem auch als Resultat von Kernumwandlungen gedeutet werden können, wobei beträchtliche Energie befreit werden muß, ist es wichtig, die Möglichkeit solcher Prozesse vom allgemeinen thermodynamischen Standpunkt zu betrachten.

Wie seit den Messungen von Aston* bekannt ist, erleidet jedes Proton bei der Aufnahme in einen Atomkern einen gewissen Massenverlust, dessen relativer Wert mit ΔH bezeichnet werden kann. Somit ist die Masse des betreffenden Kernes gleich

$$m_N = m\,(1 - \Delta H_N) \cdot N, \tag{1}$$

wo N die Zahl der Protonen im Kerne und m die Masse des Wasserstoffatoms bedeutet. Auf die Masse der Kernelektronen wird dabei verzichtet.

Denkt man sich jetzt eine Atomumwandlung, welche durch Spalten eines Kernes in zwei andere entsteht, so kann nach dem Gesetz der Erhaltung von Materie und Energie folgendes geschrieben werden:

$$m(1-\Delta H_N)\cdot N = m\,(1-\Delta H_{N-N_1})\,(N-N_1) + m\,(1-\Delta H_{N_1})\cdot N_1 + \frac{E}{c_2}\cdot \tag{2}$$

---

* F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 487; 1927.

Hier sind $N - N_1$ und N_1 die Protonenzahlen in den neugebildeten Kernen, E die dabei frei gewordene Energie und c die Lichtgeschwindigkeit.

Geht man jetzt zu dem Falle über, daß einer der neuen Kerne ein α-Teilchen ist*, so hat man

$$N_1 = 4,$$

und nach Aston:

$$\Delta H_4 = 0{,}0072.$$

Außerdem ist $m = 1{,}662 \cdot 10^{-24}$. Somit erhält man:

$$E = 1{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot [\Delta H_{N-4} \cdot (N-4) - \Delta H_N \cdot N + 0{,}0288]. \qquad (3)$$

Bei der Bestimmung von E nach dieser Formel für verschiedene Elemente muß ΔH_N als Funktion von N bekannt sein. Das Hauptinteresse bieten dabei, wie weiter ersichtlich sein wird, die schwereren Elemente. Bedauerlicherweise sind aber die Messungen von ΔH_N gerade hier nur für eine ganz kleine Zahl von Elementen ausgeführt. Somit sind bisweilen exaktere Rechnungen ausgeschlossen. Für Näherungsrechnungen genügt aber auch eine gröbere Interpolation, insbesondere, weil auch die weiter beschriebenen Experimentalergebnisse nicht sehr exakt sein können.

Wie bekannt, verkleinern sich die Werte von ΔH_N bei wachsendem N für Elemente, die schwerer sind als etwa Eisen. In diesem Gebiet kann die Abhängigkeit zwischen ΔH_N und N durch eine Gerade dargestellt werden, und es ist somit möglich, die entsprechenden Rechnungen auszuführen. In ganz ähnlicher Weise ist es auch möglich, den Wert von E für Fälle von Protonenabspaltung und andere Arten der Kernspaltung zu berechnen.

Zur Erhaltung vergleichbarer Zahlen ist es zweckmäßig, den Wert

$$\frac{E}{N_1} = U$$

einzuführen. Dieser Wert kann als ein Maß der Wahrscheinlichkeit des betreffenden Prozesses betrachtet werden, wie weiter eingehender besprochen werden wird. Die numerischen Werte von U**, welche in der beschriebenen Weise berechnet wurden, sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Hier ist an Stelle von N die Atomnummer Z eingeführt. Diese Tabelle ist durch die Fig. 1 illustriert.

---

* Was der wahrscheinlichste Fall ist, wie weiter gezeigt wird.

** In Erg gemessen.

Tabelle 1.

$Z =$	30	32	34	42	47	50
U . .	$-1 \cdot 10^{-6}$	—	—	$-0{,}9 \cdot 10^{-6}$	—	—
U . .	$-0{,}4 \cdot 10^{-6}$	$-0{,}1 \cdot 10^{-6}$	$0{,}1 \cdot 10^{-6}$	$0{,}9 \cdot 10^{-6}$	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$
U . .	$-2 \cdot 10^{-6}$	—	—	$-0{,}1 \cdot 10^{-6}$	—	—

$Z =$	53	74	78	80	82	
U . .	$-0{,}8 \cdot 10^{-6}$	$-0{,}5 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	$N_1 = 1$ (Proton)
U . .	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$	$4{,}5 \cdot 10^{-6}$	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$	$5{,}5 \cdot 10^{-6}$	$N_1 = 4$ (α-Teilchen)
U . .	$0{,}6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	—	—	$3{,}9 \cdot 10^{-6}$	$N_1 = 6$ (Kern des Lithiumisotops)

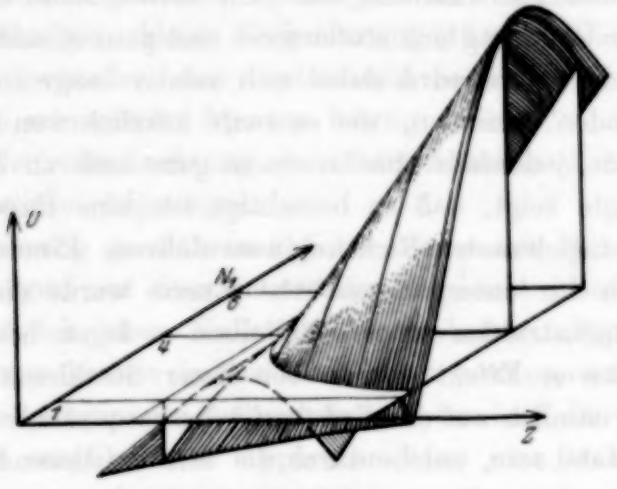


Fig. 1.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die größten positiven Werte von U im Falle von α-Teilchen bei größeren N bzw. Z erhalten werden. Das deutet darauf hin, daß bei der Abspaltung von α-Teilchen von schwereren Atomkernen die größte Energie frei wird. Somit kann eine solche Kernumwandlung, von einem ganz allgemeinen Standpunkt aus betrachtet, sich selbsttätig vollziehen. Die entsprechenden Werte von E sind dabei sehr groß. So erhält man z. B. bei Pb $E = 22 \cdot 10^{-6}$ Erg*. Zum Vergleich sei erwähnt, daß die größte Energie, welche bei dem radioaktiven Zerfall beobachtet wird, nur gleich $15{,}5 \cdot 10^{-6}$ Erg ist (bei ThC'). Würde man die Wahrscheinlichkeit einer Kernumwandlung λ als Funktion von U betrachten, wobei

$$\frac{\lambda}{U} > 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \lambda}{\partial U} > 0 \tag{4}$$

* Annähernd.

sind, so müßte man die Möglichkeit der selbsttätigen Kernexplosion in genannten Fällen für sehr wahrscheinlich halten. Da aber solche Erscheinungen unbekannt sind, muß zugelassen werden, daß besondere Ursachen existieren, welche im allgemeinen die beschriebenen Prozesse unmöglich machen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von G. Gamow* wird diese Frage näher untersucht. Dabei wird zugelassen, daß die Kernelektronen in der Stabilitätsfrage des Kernes die Hauptrolle spielen. Es wird auch bemerkt, daß diese Elektronen sich auf verschiedenen Energieniveaus befinden können. Das alles erlaubt nun die Annahme zu machen, daß es möglich ist, die Kernelektronen in einen solchen Zustand überzuführen, in welchem der ganze Kern unstabil wird. Natürlich muß die Wahrscheinlichkeit einer solchen Erscheinung nur ganz unbedeutend sein. Allerdings kann ein solcher Übergang sich stufenweise und ganz allmählich vollziehen. Der entsprechende Kern wird dabei sich relativ lange in verschiedenen „Quantenzuständen" befinden, wie es auch kürzlich von Heitler** angenommen wurde, jedenfalls aber in einem ganz anderen Zusammenhang.

Alles Gesagte zeigt, daß es berechtigt ist, eine Experimentaluntersuchung in der angedeuteten Richtung auszuführen. Eine derartige Arbeit wurde auch von mir unternommen***. Zuerst wurde die Wirkung von weicheren Röntgenstrahlen untersucht; denn es lagen besondere Gründe vor, einen positiven Effekt gerade bei dieser Strahlenart zu erwarten.

Es müssen nämlich auf der Erdoberfläche hauptsächlich nur derartige Kernzustände stabil sein, welche durch die hier existierenden Strahlungen nicht zerstört werden. Dagegen können die Strahlen ungewöhnlicher Art eine gewisse Wirkung auf die Kerne ausüben. Zu den Strahlen dieser letzten Art gehören gerade die weicheren Röntgenstrahlen. Kürzere Wellenlängen existieren in der durchdringenden Höhenstrahlung und längere in der Sonnenstrahlung.

Als Strahlenquelle wurden Ionen und Coolidgeröhren mit Wolframantikathoden gebraucht. Dabei konnte schon am Anfang der Arbeit festgestellt werden, daß der bei der Beleuchtung entstehende Effekt von der Expositionszeit der Stromstärke und der Spannung unabhängig ist, falls diese Größen einen bestimmten Wert überschritten haben. So konnten

---

* G. Gamow, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 632, 1930.

** W. Heitler, Naturwissensch. **18**, 332, 1930.

*** Es ist vielleicht möglich, auch die Ergebnisse von St. Maracineanu in derselben Weise zu deuten. Vgl. C. R. **184**, 1322, 1927; **184**, 1574, 1927; **185**, 122, 1927; **186**, 746, 1928.

bei einer Expositionszeit von 20 Minuten, einer Stromstärke von 1 mA und einer Spannung von 45 kV größere Schwankungen aller dieser Größen zugelassen werden, ohne die Genauigkeit des Resultats besonders zu beeinträchtigen. Gleiches gilt für die Expositionszeit von 1 Stunde, der Stromstärke 2,5 mA und der Spannung 20 kV. Der Abstand des bestrahlten Objekts von der Antikathode betrug in beiden Fällen etwa 20 cm.

Zur Messung des Effektes wurde in erster Linie die Zählung von Szintillationen gewählt. Obwohl diese Methode subjektiv und deshalb weniger zuverlässig ist, als die anderen (elektrometrische oder photographische), hat sie doch im gegebenen Falle auch gewisse Vorteile.

Für die Zählung von Szintillationen wurde ein besonderes Mikroskop gebaut. Da der mögliche Effekt kaum bedeutend sein konnte, mußten besondere Maßnahmen getroffen werden, um die Ausbeute zu vergrößern. Deshalb wurde eine ganz kleine Vergrößerung (13fach) gewählt. Dadurch war es möglich geworden, das Gesichtsfeld besonders groß zu machen (250 mm^2). Die numerische Apertur betrug dabei 0,7. Die Zinksulfidschicht, welche zur Beobachtung von Szintillationen diente, war direkt auf die Objektivlinse aufgetragen.

Die Registrierung geschah in üblicher Weise mit Hilfe eines elektromagnetischen Zeigers auf einer rotierenden Trommel. Bedauerlicherweise war es nicht möglich, einen Nulleffekt auszuschalten. Eine gewisse Zahl von Szintillationen konnte immer beobachtet werden, was durch radioaktive Verunreinigungen der Apparatur und der Luft hervorgerufen sein mußte. Bei so empfindlicher Apparatur kann man wahrscheinlich nie von solchen Störungen frei sein. Natürlich wurden entsprechende Korrektionen in allen Fällen der weiter beschriebenen Experimente angebracht.

Die Zählung wurde in einem Zeitraum von 1 bis 2 Stunden nach dem Ende der Bestrahlung ausgeführt. In dieser Zeit konnte noch keine beträchtliche Verkleinerung des Effektes festgestellt werden. Nur nach mehreren Tagen verschwand der größere Teil des Effektes. Das ist z. B. für Pt aus der folgenden Tabelle 2 zu ersehen. dn/dt bedeutet hier die Zahl der Szintillationen von 1 cm^2/sec und n die gesamte Zahl der beobachteten Szintillationen. Die Zeit t ist in Stunden gemessen.

Tabelle 2.

$t=$	1	8	24	48h
$\frac{dn}{dt}$ . . .	+ 0,087	+ 0,048	+ 0,031	+ 0,003
n . . .	328	103	377	224

Diese Tabelle ist durch die Fig. 2 illustriert.

Es wurde eine Anzahl verschiedener Elemente untersucht. In einem Falle nämlich bei J mußte das Präparat mit einem 0,5 μ dicken Celluloidfilm bedeckt werden, um den Zinksulfidschirm gegen Joddampf zu schützen.

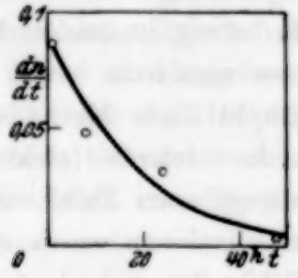


Fig. 2.

Der Film konnte den herausgeschleuderten Teilchen kein wesentliches Hindernis bieten. Tatsächlich wurde auch hier ein positives Resultat erhalten.

Die Beobachtungsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Außer den in der Tabelle mitgeteilten Ergebnissen waren bei diesem Versuch

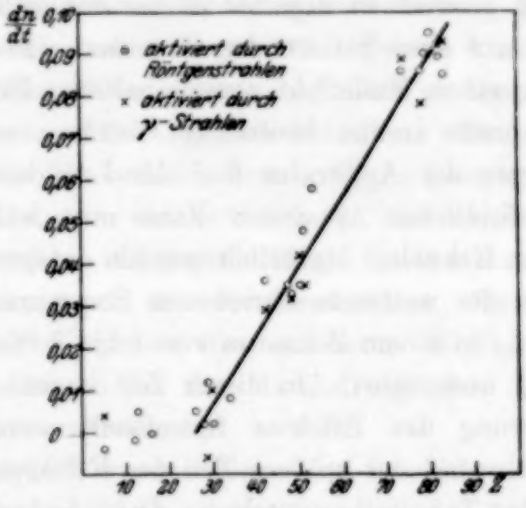


Fig. 3.

noch 6537 Szintillationen zur Nullpunktsbestimmung gezählt worden. Der Fehler schwankt hier für dn/dt zwischen $\pm$ 0,01 und $\pm$ 0,03 gemäß der Zahl der beobachteten Szintillationen.

Aus der Tabelle 3 ist zu ersehen, daß nur für Elemente, die schwerer als etwa Zn sind, ein bestimmter positiver Effekt beobachtet werden kann*.

* Bei einigen Präparaten, welche wahrscheinlich früher bestrahlt waren, ist unter Umständen auch im Falle schwerer Elemente kein Effekt zu beobachten.

Tabelle 3 (Fig. 3).

Z	Elemente	n	$\frac{dn}{dt}$	Bemerkungen
6	C	162	— 0,004	Ein negativer Wert von $\frac{dn}{dt}$ bedeutet eine Verkleinerung des Effektes nach der Bestrahlung im Vergleich mit dem Nulleffekt.
12	Mg	145	— 0,002	
13	Al	342	+ 0,005	
16	S	480	0,000	
26	Fe	250	+ 0,005	
28	Ni	375	+ 0,002	
29	Cu	186	+ 0,012	
30	Zn	614	+ 0,002	
34	Se	521	+ 0,008	
42	Mo	210	+ 0,036	
47	Ag	203	+ 0,035	
48	Cd	190	+ 0,033	
50	Sn	338	+ 0,035	
51	Sb	282	+ 0,048	
53	J	382	+ 0,058	Unter einem Celluloidfilm von 0,5 μ Dicke gemessen.
74	W	295	+ 0,086	
78	Pt	328	+ 0,086	Schwache Spuren radioaktiver Verunreinigung.
79	Au	134	+ 0,090	
80	Hg	500	+ 0,095	In Form von amalgamierter Kupferplatte untersucht.
82	Pb	1060	+ 0,089	Schwache Spuren radioaktiver Verunreinigung.
83	Bi	474	+ 0,085	

Dabei wächst dieser Effekt mit der Atomnummer gemäß den Beziehungen (4) und den Zahlen der Tabelle 1. Der Vergleich der Helligkeit dieser Szintillationen mit der Helligkeit derjenigen, welche durch radioaktive Stoffe erzeugt werden, erlaubt auch den Schluß zu ziehen, daß die Energie hier eine Größenordnung von 10^{-6} bis 10^{-5} Erg haben muß, und die Teilchen wahrscheinlich als α-Teilchen zu betrachten sind. Das stimmt auch mit allem früher Gesagten überein.

Die Aktivierung, welche in beschriebener Weise erhalten werden kann, verschwindet allgemein in einigen Tagen. Doch kann der Effekt sehr leicht durch wiederholte Bestrahlung erneut werden. Mehrere von den untersuchten Präparaten wurden nach der Zeit von etwa 1,5 Monaten durch γ-Strahlen eines Ra-Präparats von nur 0,005 mg Ra-Äquivalent 1 Stunde lang bestrahlt und unmittelbar nach der Bestrahlung untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind ganz denjenigen analog, welche mit

Röntgenstrahlen erhalten wurden. Entsprechende Zahlen gibt die Tabelle 4. Bei diesem Versuch waren noch insgesamt 4428 Szintillationen bei der erneuten Nullbestimmung gezählt worden.

Tabelle 4 (Fig. 3).

Z	Elemente	n	$\frac{dn}{dt}$	Z	Elemente	n	$\frac{dn}{dt}$
6	C	202	+ 0,004	51	Sb	276	+ 0,035
29	Cu	162	— 0,006	74	W	1007	+ 0,089
30	Zn	1125	+ 0,010	78	Pt	418	+ 0,078
42	Mo	363	+ 0,029	82	Pb	3223	+ 0,092
48	Cd	261	+ 0,032	83	Bi	1124	+ 0,093
50	Sn	919	+ 0,042				

Es muß aber betont werden, daß der beschriebene Effekt bei den Objekten, welche früher nicht mit Röntgenstrahlen beleuchtet waren, bei der γ-Bestrahlung nur nach längerer Zeit erhalten werden kann. Diese Tat-

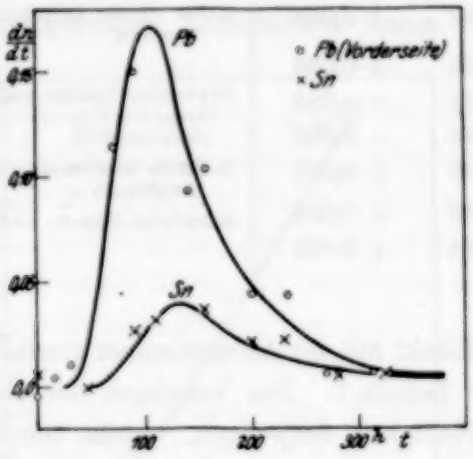


Fig. 4.

sache kann durch die Beobachtungsergebnisse, welche für Pb und Sn gefunden worden sind, illustriert werden. Die genannten Präparate befanden sich unter einer ununterbrochenen Wirkung der γ-Strahlen des erwähnten Radiumpräparats. Die Expositionszeit t (in Stunden gegeben) und entsprechende Werte von dn/dt sind in Tabelle 5 für Pb und in Tabelle 6 für Sn gegeben.

Es ist bemerkenswert, daß gemäß den Zahlen der Tabellen 4 und 5 eine beträchtliche Zeit nötig ist, um einen Effekt zu erhalten. Es muß somit der Atomkern mehrere Zwischenzustände passieren, bevor er un-

Tabelle 5 (Fig. 4) Pb.

	$t = 1$	16	32	72	92	140	158	200	225	270	315 h
$\frac{dn}{dt}$	− 0,005	+ 0,004	+ 0,010	+ 0,114	+ 0,150	+ 0,093	+ 0,104	+ 0,044	+ 0,043	+ 0,005	+ 0,007
Vorderseite, direkt bestrahlt											
n	167	242	738	784	841	723	773	587	300	247	250
$\frac{dn}{dt}$	—	− 0,008	—	+ 0,061	+ 0,148	+ 0,093	+ 0,128	+ 0,075	+ 0,043	+ 0,006	+ 0,006
Hinterseite der 1 mm dicken Bleiplatte											
n	—	232	—	320	418	738	794	679	300	230	250

Tabelle 6 (Fig. 4) Sn.

	$t = 0$	45	90	110	155	200	230	280	325	528 h
$\frac{dn}{dt}$	+ 0,006	0,000	+ 0,027	+ 0,032	+ 0,037	+ 0,022	+ 0,022	+ 0,006	+ 0,007	+ 0,005
n	248	465	554	851	875	808	811	744	757	740

Tabelle 7.

	$t = 0$	0,5	1	2	4	6	
N	2986	1216	807	419	123	42	Pb aktiviert durch γ-Strahlen.
$\log N$	3,475	3,085	2,907	2,622	2,090	1,623	
N	2276	1328	969	573	220	84	Sn aktiviert durch γ-Strahlen.
$\log N$	3,357	3,123	2,986	2,758	2,342	1,924	

stabil wird. Geht man von einer solchen Annahme aus, so kann man die Zahl dN der nach einer Expositionszeit t aktivierten Atomkerne durch die Gaußsche Formel darstellen:

$$dN = A e^{-b(t_0 - t_1)^2} dt_1, \tag{5}$$

wobei A, b und t_0 gewisse Konstanten bedeuten. Nimmt man auch an, daß die aktivierten Kerne ebenso wie die radioaktiven nach einem Exponentialgesetz zerfallen, so ist es möglich, folgende Beziehung hinzuschreiben:

$$\frac{dn}{dt} = A \int_{t_1 = 0}^{t_1 = t} e^{-[b(t_0 - t_1)^2 + \lambda(t - t_1)]} dt_1, \tag{6}$$

wo λ die Zerfallskonstante bedeutet.

Bei passender Wahl der Konstanten ist es nicht schwer, diese Formel quantitativ mit den Zahlen der Tabellen 4 und 5 in Einklang zu bringen (vgl. Fig. 4). Jedenfalls kann dadurch der allgemeine Gang der Erscheinung erklärt werden*.

Außerdem ist es möglich, nach diesen Versuchsergebnissen den Wert

$$\int_0^\infty \left(\frac{dn}{dt}\right) dt = N$$

zu berechnen. Somit erhält man die gesamte Zahl N der Atome, welche in der beschriebenen Weise zerstört werden können. Bei Pb ergibt sich z. B. eine Zahl von der Größenordnung 10^5. In der Oberflächenschicht aber, aus welcher die α-Teilchen nach außen herausgeschleudert werden können, befinden sich auf der Fläche von 1 cm² etwa 10^{20} Bleiatome. Dementsprechend kann nur etwa der 10^{15}. Teil aller Kerne in der hier beschriebenen Weise zerstört werden. Für Sn erhält man eine Zahl von etwa gleicher Größenordnung. Es ist bemerkenswert, daß eine so wenig wahrscheinliche Tatsache mit relativ so einfachen Mitteln erforscht werden kann.

Die erhaltenen Ergebnisse erlauben noch die Frage zu beantworten, wieviel Teilchen bei jedem Elementarprozeß, also bei jeder angenommenen Kernspaltung herausgeschleudert werden. Zu diesem Zweck müssen die Abstände zwischen den einzelnen Szintillationen auf den Registrierdia-

---

* Es muß betont werden, daß der Wert von t bei verschiedenen Präparaten eines und desselben Stoffes sehr verschieden sein kann.

grammen ausgemessen werden. Falls man es dabei mit der Abspaltung nur eines Teilchens zu tun hat, und falls der Zerfall der Kerne bekannten statistischen Gesetzen folgt, muß folgende Gleichung bestehen*:

$$\lg N = \lg N_0 - mt \lg e, \tag{7}$$

wo N_0 die gesamte Zahl der gemessenen Zeitabstände, N die Zahl der Zeitabstände, die größer als t sind, bedeuten und $m = N_0/\Sigma t$ ist. Man erhält also eine lineare Abhängigkeit zwischen $\lg N$ und t. Ist aber die gleichzeitige Emission von mehreren Teilchen möglich, so muß bei $t = 0$ eine mehr oder weniger bedeutende Abweichung von der genannten Gesetzmäßigkeit beobachtet werden. Es muß nämlich der Experimentialwert von N_0 größer sein, als es die Theorie fordert.

Von den geometrischen Beziehungen in der benutzten Apparatur ausgehend, kann die Wahrscheinlichkeit, zwei in verschiedenen Richtungen gleichzeitig emittierte Teilchen auf dem Zinksulfidschirm zu beobachten, etwa gleich 0,33 geschätzt werden. Man müßte in diesem Falle also erwarten, daß der Experimentalwert von N_0 den theoretischen bedeutend überschreitet. Tatsächlich kann etwas Ähnliches beobachtet werden. Das ist aus Fig. 5 für die Fälle von Pb und Sn zu ersehen.

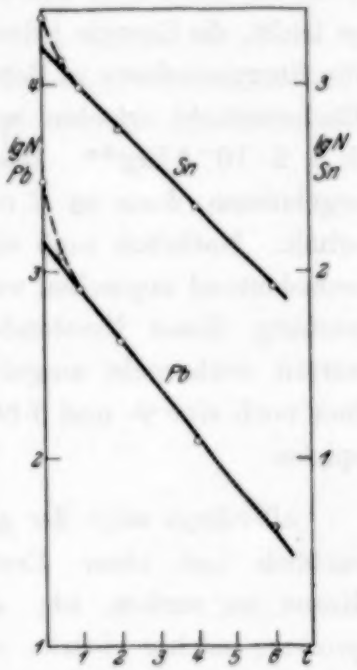


Fig. 5.

Entsprechende Zahlen gibt die Tabelle 7. Die Werte von t sind hier in willkürlichen Einheiten gemessen.

Leider ist in den vorgeführten Zahlen der Nulleffekt mitberechnet. Das verkleinert in gewissem Maße die Genauigkeit des Resultats. Außerdem weisen auch die einzelnen Punkte eine gewisse Streuung auf. Doch ist die Abweichung bei $t = 0$ so außerordentlich groß, daß es unmöglich ist, hier einen zufälligen Fehler zu erwarten. Wahrscheinlich ist dies Ergebnis so zu deuten, daß die Zerfallsprodukte unstabil sind und weiterem Zerfall unterliegen, wobei die Lebensdauer sehr klein sein muß. Es ist auch bemerkenswert, daß

* Vgl. z. B. M. Curie, Le Radium **8**, 354, 1911; Journ. de phys. (6) **1**, 12, 1920.

der Effekt bei Pb stärker ist als bei Sn. Das entspricht der größeren Zahl der möglichen Zerfallsstufen bei Pb im Vergleich mit Sn.

Zum Schluß müssen noch die Messungen mit dem Elektrometer erwähnt werden. Diese Arbeit wird von Frl. E. A. Gordon ausgeführt. Da hier noch viele Einzelheiten ungeklärt bleiben, wird diese Arbeit erst später veröffentlicht werden. Hier seien nur kurz die Hauptergebnisse erwähnt.

Zuerst muß betont werden, daß alle Gesetzmäßigkeiten, welche mit Hilfe der Szintillationsmethode festgestellt werden konnten, auch mit Hilfe eines Elektrometers beobachtet werden können*.

Führt man in die Ionisationskammer eines Elektrometers, in welcher die genannten Stoffe untersucht werden, ein bekanntes Ra-Präparat ein, so ist es möglich, auch eine absolute Eichung der Apparatur auszuführen. Da die Zahl der aus dem zu untersuchenden Stoffe herausgeschleuderten Teilchen außerdem bekannt ist (aus den Szintillationszählungen), so ist es leicht, die Energie jedes Teilchens zu bestimmen. Zieht man dabei noch die Energieverluste in Betracht, welche die Teilchen im Mittel in der Oberflächenschicht erleiden, so erhält man für Pb $E = 6 \cdot 10^{-6}$ und für Sn $E = 2 \cdot 10^{-6}$ Erg**. Das stimmt befriedigend mit den anderen Versuchsergebnissen, doch ist E etwa 2,5 mal kleiner, als man es aus Formel (3) erhält. Natürlich muß eine solche Diskrepanz im betrachteten Falle als unbedeutend angesehen werden. Jedenfalls kann eine eingehendere Untersuchung dieses Umstandes wegen Mangel an Beobachtungsergebnissen zurzeit noch nicht ausgeführt werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß hier noch eine γ- und β-Strahlung eine gewisse Rolle in der Energiebilanz spielen.

Allerdings zeigt der große Wert dieser Energie, daß man es hier tatsächlich mit einer Erscheinung zu tun hat, deren Ursprung im Kerne zu suchen ist; denn es ist ausgeschlossen, daß Elementarprozesse solcher Stärke sich in den Elektronenhüllen des Atoms abspielen können.

Sollten die beschriebenen Tatsachen richtig sein, so haben wir hier den ersten Fall einer wirklich künstlichen Atomzertrümmerung mit der

---

* Vgl. G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **7**, 254, 1921.

** Das Verhältnis dieser Größen zueinander ist in gewissen Grenzen genau. Der Absolutwert dagegen weniger genau.

Befreiung innerer Atomenergie*. Jedenfalls liegen bis jetzt noch keine Gründe vor, an der Richtigkeit des hier Gesagten zu zweifeln, obwohl die theoretischen Betrachtungen nur als eine Arbeitshypothese angesehen werden dürfen.

Zum Schluß fühle ich mich veranlaßt, Herrn Prof. N. E. Uspenski für die vielseitige Unterstützung dieser Experimente meinen besten Dank auszusprechen.

Moskau 33, Röntgentechnische Abteilung des Elektrotechnischen Staatsinstituts, April 1930.

---

* Wie bekannt, muß die Atomzertrümmerung durch α-Teilchen als ein endothermer Prozeß angesehen werden, falls die stoßenden Teilchen vom Kerne aufgenommen werden. Vgl. E. Rutherford und J. Chadwick, Proc. Cambr. Phil. Soc. **25**, 186, 1929.

Bemerkung über die Invarianz der kanonischen Vertauschungsrelationen.

Von **L. Rosenfeld**, zurzeit in Zürich.

(Eingegangen am 20. Mai 1930.)

Es wird ein Rechenfehler im Invarianzbeweis der Vertauschungsrelationen gegenüber der Lorentzgruppe bei W. Heisenberg und W. Pauli* berichtigt, wodurch eine gewisse dort angegebene Zusatzbedingung fortfällt.

In ihrer ersten Arbeit* zur Quantenelektrodynamik haben Heisenberg und Pauli die Invarianz der kanonischen Vertauschungsrelationen gegenüber der Lorentzgruppe durch direkte Rechnung nachgewiesen. Dabei wurde zunächst die Gültigkeit der Formel

$$P_{a\,u} = \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial Q_a}{\partial x_u}} \qquad \text{(H. P. 32)}$$

auch für q-Zahlen wesentlich vorausgesetzt. Dann ergab sich aber noch scheinbar die Zusatzforderung

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \frac{\partial Q_a}{\partial x_k}\,\partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_i}}\right) = 0. \qquad \text{(H. P. 40)}$$

An die Richtigkeit dieser sonderbaren Bedingung haben freilich die Verfasser** nie geglaubt, haben sich aber vergebens bemüht, einen Fehler in der Ableitung aufzudecken.

Nun steckt der Fehler auf S. 22, Zeile 9 von oben; dort ist der Ausdruck $\frac{\partial P_{a\,k}}{\partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_i}} + \frac{\partial P_{\beta\,k}}{\partial \frac{\partial Q_a}{\partial x_i}}$ an der Stelle $(\bar{x}_i)$ genommen (dort ist die Schreibweise zwar ungenau, das Gemeinte läßt sich aber aus den darauf folgenden Rechnungen erkennen). Der Ausdruck $\frac{\partial P_{a\,k}}{\partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_i}}$ soll indessen nicht an der Stelle (x_i), sondern an der Stelle (x_i) genommen werden, wie aus der zweiten Formel (H. P. 19) zu sehen ist.

---

* W. Heisenberg und W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929. Die dortigen Formeln werden mit H. P. zitiert.

** Nach mündlicher Mitteilung von Prof. Pauli.

Nun folgt allgemein aus der Definition

$$[f(x) - f(0)]\,\delta(x) = 0,$$

daß

$$f(0)\,\delta'(x) = f(x)\,\delta'(x) + f'(x)\,\delta(x).$$

Man darf also $\dfrac{\partial P_{\alpha k}}{\partial \dfrac{\partial Q_\beta}{\partial x_i}}$ auch an der Stelle $(\bar{x}_i)$ nehmen, muß aber dann das Glied

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\partial P_{\alpha k}}{\partial \dfrac{\partial Q_\beta}{\partial x_i}}\right)\cdot \delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$$

oder

$$-\sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \dfrac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k}\,\partial \dfrac{\partial Q_\beta}{\partial x_i}}\right)\cdot \delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$$

addieren.

Dieses von den Verfassern vergessene Glied kompensiert aber gerade dasjenige, das in ihrer Rechnung allein übrigblieb und zur Bedingung (H. P. 40) Anlaß gab. Diese letzte fällt also tatsächlich fort und wesentlich bleibt nur die oben erwähnte Forderung (H. P. 32).

(Aus dem Universitäts-Institut für physikalische Grundlagen der Medizin, Frankfurt a. M.)

Anordnung zur Messung kleinster Lichtintensitäten.

Von **B. Rajewsky** in Frankfurt a. M.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Juni 1930.)

Die Leistungsfähigkeit des Geigerschen Zählrohres ist auf die Strahlung hinreichend großer Quanten begrenzt. Wellen im Bereich des sichtbaren Lichts und des Ultravioletts konnten in der bisherigen Anordnung nicht gemessen werden. Um das Instrument auch für diese Aufgabe benutzen zu können, habe ich in das Innere des Zählrohres Flächen aus photoelektrisch empfindlichen Substanzen eingebaut, so, daß sie von außen durch ein geeignetes Fenster, dessen Strahlendurchlässigkeit durch den zu messenden Wellenlängenbereich bestimmt ist, von dem einfallenden Licht getroffen werden und zugleich so, daß die austretenden Elektronen vom Felde des Zählrohres erfaßt werden. Bringt man z. B., wie in der Skizze gezeigt, bei *a* eine Platte aus lichtelektrisch empfindlicher Substanz und an der Stelle *b* ein strahlendurchlässiges Fenster, z. B. aus Quarz, in Form eines Schlitzes an, so lassen sich sehr gut äußerst kleine Strahlungsintensitäten im Bereich der Empfindlichkeit der angebrachten Oberfläche messen. Beispielsweise genügt bei Ultravioletts messungen die Annäherung eines brennenden Streichholzes auf eine Distanz von etwa 3 m, um mit dem Lautsprecher das bekannte Schnellfeuergeräusch zu erzeugen, das bei der Zwischenschaltung einer Glasplatte verstummt.

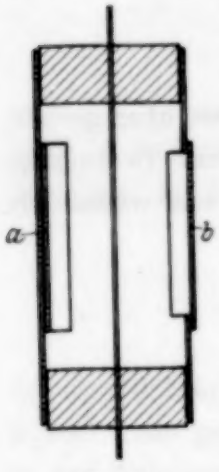


Fig. 1.

Ich habe diese Versuchsanordnung zur Untersuchung der sogenannten mitogenetischen Strahlung, die mit dem Namen von Gurwitsch verbunden ist, benutzt. Die Ergebnisse dieser vor ihrem Abschluß stehenden Messungen werden demnächst veröffentlicht.

Frankfurt a. M., Mai 1930.

Über die Struktur der Bande von $\lambda = 2482{,}07$ bis $\lambda = 2476{,}06$ Å im Hg-Spektrum.

Von **Jadwiga Brzozowska** in Warschau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1930.)

Es wurden die im Emissionsspektrum des Hg im Spektralgebiet von $\lambda = 2482$ bis $\lambda = 2449$ Å auftretenden Banden bei großer Dispersion untersucht, wobei zwei neue Banden entdeckt wurden.

Einleitung. Im Emissionsspektrum des Quecksilberdampfes treten in der Nähe der Linie $\lambda = 2482{,}07$ zwei Banden auf. Die ersten Angaben über diese Banden stammen von Stark und Wendt* und von Nagaoka**, wobei alle drei Forscher ihnen kontinuierlichen Charakter zuschreiben.

Später wurden diese Banden von Pieńkowski*** und Rayleigh**** untersucht. Pieńkowski gelang es, bei Anwendung eines Spektrographen, dessen Dispersion 5 bis 8 Å pro Millimeter betrug, eine der Banden (von $\lambda = 2482{,}07$ bis $\lambda = 2476{,}06$ Å) teilweise aufzulösen. Zur genauen Erforschung der Struktur der Bande war jedoch die angewandte Dispersion nicht hinreichend.

Die Resultate von Pieńkowski schienen auf eine Rotationsbande hinzuweisen; das aus dieser Annahme berechnete Trägheitsmoment sprach für das HgH-Molekül als Träger.

Lord Rayleigh wandte einen Spektrographen von großer Dispersion an und erhielt weitere Linien der Bande. Nach seinen Untersuchungen weist die Bande Intensitätsmaxima und -minima auf, deren Abstände nach der am kurzwelligen Ende gelegenen Bandenkante abnehmen.

Auf Grund seiner Ergebnisse kann Lord Rayleigh nicht entscheiden, ob man es hier mit einer Rotationsbande oder mit einer Reihe von Banden (Bandenfolge) zu tun hat.

Für die Rotationsbande sprechen: die Schärfe des Bandenkopfes und die kleinen Abstände der benachbarten Maxima. Es erschien jedoch Rayleigh merkwürdig, daß es nicht gelang, andere Banden von ähnlicher Struktur im Hg-Spektrum aufzufinden (die zweite, von 2476,06 bis 2464,5 Å reichende, gleichzeitig auftretende Bande hat nach Rayleigh kontinuierlichen Charakter). Dafür, daß die Bande eine Bandenfolge darstellt, spricht

* J. Stark und G. Wendt, Phys. ZS. **14**, 562, 1913.
** H. Nagaoka, Japanese Journ. of Phys. **1**, 1, 1922.
*** St. Pieńkowski, Bull. de l' Acad. Pol. Nr. 4—5 (A), S. 171, 1928.
**** Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **782**, 349, 1928.

der diffuse Charakter der Maxima und die Intensitätsverteilung innerhalb jedes Maximums, die derjenigen einer einzelnen Bande etwas ähnlich ist.

Den eigentümlichen Charakter dieser Bande, auf den Rayleigh hinwies, suchte Condon auf Grund wellenmechanischer Erwägungen zu deuten.

Condon nimmt an, daß diese Bande dem Übergang zum Normalzustand eines Hg-Moleküls entspricht, in dem ein Atom sich im Normalzustand, das zweite aber im Zustand $^3P_2$ befindet. Die Intensität der emittierten Bande hängt vom Produkt der dem Anfangs- und Endzustand entsprechenden Schrödingerfunktionen ab. Die Schrödingerfunktion für den Normalzustand hat den Charakter einer Gaußschen Kurve, während diejenige des erregten Zustandes oszillierenden Verlauf von relativ großer Wellenlänge hat.

Infolgedessen weist die Intensität der kontinuierlichen Bande Maxima und Minima auf, je nachdem der obere oder untere Teil der Oszillationskurve in den Bereich fällt, wo die Gaußsche Kurve liegt. Condon nimmt übrigens mit großem Vorbehalt an, daß die Bande 2482 bis 2476 Å den beschriebenen Charakter habe.

Auf Grund gewisser vereinfachter Annahmen betreffs der Potentialenergiekurven schließt Condon*, daß die Intensität der Maxima exponentiell abnehme, was jedoch nicht der Fall ist [worauf auch Condon (l. c.) hingewiesen hat].

Diese widerspruchsvollen Resultate der zitierten Arbeiten und der eigentümliche Charakter der Bande machen ihre nähere Erforschung höchst interessant.

Aus diesem Grunde wurde die vorliegende Arbeit aufgenommen.

Die Versuchsanordnung. Es wurde ein mit planparallelen Fenstern versehenes Quarzrohr von 30 cm Länge und 3 cm Durchmesser angewendet. Das Rohr besaß drei Ansatzrohre, von denen das mittlere mittels eines Schliffes mit dem aus Glas gefertigten Teil der Apparatur in Verbindung stand und zu den Pumpen führte. Die zwei anderen Ansatzrohre dagegen waren durch zwei mit eingeschmolzenen Platindrähten versehene Glasschliffe verschlossen und mit als Elektroden dienendem Quecksilber gefüllt. Es sei bemerkt, daß höchste Reinheit der Versuchsanordnung gesichert war, da außer Hg-Dampf und Quarz das Rohr keine anderen Substanzen enthielt.

Das Quarzrohr wurde mittels eines Gas- oder elektrischen Ofens auf eine Temperatur von ungefähr 300° erhitzt. Zur Erregung des Hg-Dampfleuchtens

* E. Condon, Phys. Rev. **32**, 858, 1928.

wurde anfänglich ein Transformator von 2 kW Leistung und 10000 Volt Spannung im Sekundärkreis bei 50 Perioden und später ein Transformator von 1 kW und Maximalspannung 15000 Volt bei 500 Perioden angewendet. Im Sekundärkreis betrug die Stromintensität 0,25 bis 0,5 Amp.

Um die besten Versuchsbedingungen für das Auftreten der Banden zu finden, wurde das Spektrum vielmals mittels eines Quarzspektrographen photographiert, dessen Dispersion 5 bis 8 Å pro Millimeter betrug.

Zur Erforschung der Struktur der Banden wurde ein Quarzspektrograph benutzt, dessen Dispersion etwa 1 Å pro Millimeter betrug. Die große Dispersion des Spektralapparats machte selbst bei Anwendung von Platten größter Empfindlichkeit (Opta-Lumière) Expositionszeiten von 8 bis 12 Stunden erforderlich.

Die Versuchsergebnisse. Die mittels des Spektralapparats von kleinerer Dispersion durchgeführten Probeaufnahmen wiesen sehr deutlich die zu untersuchende Bande auf.

Außerdem traten noch drei weitere Banden von bedeutend schwächerer Intensität auf.

Die Wellenlängen der Bandenköpfe betragen:

$$\text{I. } \lambda = 2476{,}07 \text{ Å}, \quad \text{II. } \lambda = 2469{,}5 \text{ Å},$$
$$\text{III. } \lambda = 2458{,}0 \text{ Å}, \quad \text{IV. } \lambda = 2449{,}5 \text{ Å}^*.$$

Der Bandenkopf der vierten Bande liegt in der Nähe der Hg-Linie $\lambda = 2447$ Å; es ist möglich, daß darin die Ursache der Verunstaltung dieses Bandenkopfes liegt, denn wie die Mikrophotometerkurve (Fig. 1) zeigt, ist er nicht so deutlich ausgeprägt, wie es bei den drei ersten Banden der Fall ist. Übrigens ist die erste Bande auch ein wenig durch die Nähe der Hg-Linie $\lambda = 2482{,}07$ Å verunstaltet.

Alle diese Banden wurden immer gleichzeitig erhalten, wenn man nach vorherigem mehrtägigen Erhitzen und Auspumpen des Quarzrohrs, den Hg-Dampf durch Wechselstrom zum Leuchten erregte. Bei verschiedenen Bedingungen der Dampferregung besaßen die Banden verschiedene Intensität, aber die Intensitätsänderungen verliefen für alle Banden in demselben Sinne, wobei immer die Intensität von der ersten Bande ab abnahm.

Bei Anwendung des Spektrographen von großer Dispersion wies nur die erste Bande genügende Intensität auf, während die anderen so schwach waren, daß nichts über ihre Struktur ausgesagt werden kann.

---

* Zwischen der II. und III. Bande sollte man die Existenz noch einer Bande vermuten, deren Bandenkopf jedoch von der Hg-Linie 2464,1 Å gänzlich überdeckt ist.

Die erste Bande besteht aus 23 Linien. In nachstehender Tabelle sind die ausgemessenen Wellenlängen und die auf Vakuum umgerechneten Wellenzahlen angegeben.

m	λ Rayleigh Å	λ Verfasserin Å	ν beobachtet cm^{-1}	ν berechnet cm^{-1}	$\nu_{ber.} - \nu_{beob.}$
0	2476,20	2476,07	40 374,38	40 373,09	— 1,29
1	—	—	—	372,70	—
2	—	2476,22	371,93	371,93	0,00
3	—	2476,31	370,47	370,77	+ 0,30
4	—	2476,40	368,84	369,23	+ 0,39
5	—	2476,53	366,88	367,30	+ 0,42
6	—	2476,66	364,76	364,98	+ 0,22
7	—	2476,83	361,99	362,28	+ 0,29
8	—	2477,01	359,22	359,19	— 0,03
9	2477,32	2477,23	355,47	355,72	+ 0,25
10	2477,53	2477,46	351,73	351,86	+ 0,13
11	2477,76	2477,72	347,65	347,61	— 0,04
12	2478,02	2477,97	343,42	342,98	— 0,44
13	2478,31	2478,28	338,37	337,96	— 0,41
14	2478,65	2478,64	332,52	332,56	+ 0,04
15	2479,04	2479,06	325,87	326,77	+ 0,90
16	2479,39	2479,56	317,55	320,59	+ 3,04
17	2479,81	2479,87	312,51	314,03	+ 1,52
18	2480,23	2480,22	306,82	307,08	+ 0,26
19	2480,72	2480,64	300,00	299,75	— 0,25
20	2481,15	2481,11	292,36	292,03	— 0,33
21	2481,60	2481,64	283,92	283,92	0,00
Hg	2482,07	—	—	—	—
22	—	2482,21	274,51	275,43	+ 0,92

Die Wellenlängen wurden mit Zuhilfenahme des Eisenbogenspektrums mittels der Hartmannschen Interpolationsformel berechnet.

Die ersten 14 Linien sind scharf ausgeprägt, so wie es gewöhnlich in Rotationsbanden der Fall ist, die weiteren sind diffus, was durch Schwächung der Bindung in den Banden erklärt werden kann.

Die Linien 19, 20, 21 weisen deutliche Asymmetrie in der Intensitätsverteilung auf, so daß sie fast den Eindruck von schmalen Banden mit Kanten machen. Dies veranschaulicht die Mikrophotometerkurve.

Die Wellenzahlen der Linien ließen sich am besten durch die Formel $\nu = A + C\,m\,(m+1)$ ausdrücken, wo $A = 40373{,}09\,cm^{-1}$, $C = -0{,}198\,cm^{-1}$ ist. Die Übereinstimmung mit der Formel zeigt Fig. 3. Die Abszissenachse stellt die ausgemessenen Wellenzahlen, die Ordinatenachse das Produkt $m\,(m+1)$ dar. Der geradlinige Verlauf der Kurve zeigt, daß die gemessenen Werte tatsächlich den Quantenzahlen m nach der vorhergehenden Formel zugeordnet werden können.

Obige Formel gibt bekanntlich die Wellenzahlen des Nullzweiges einer Bande an. Gewisse Abweichungen weisen die mittleren Linien auf,

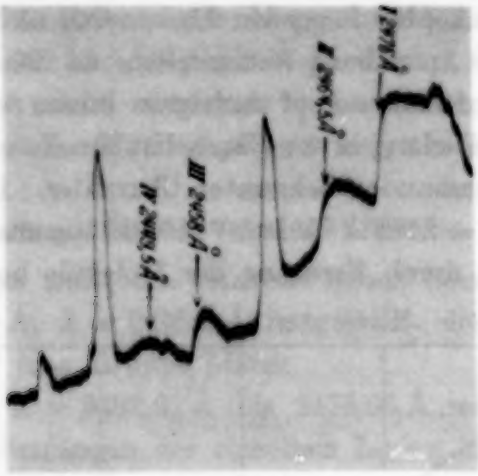


Fig. 1.

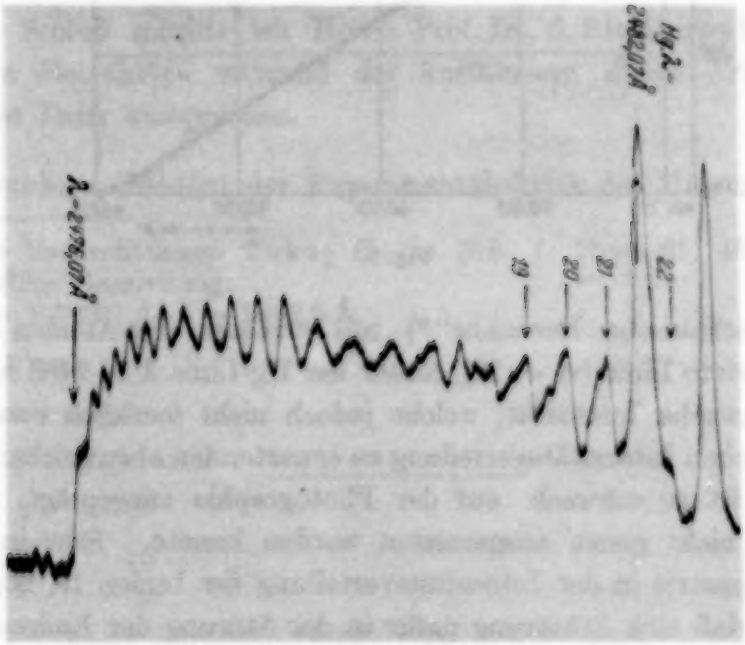


Fig. 2.

da ihre Wellenlängen infolge ihres diffusen Charakters nicht so genau ausgemessen werden konnten wie die der scharfen in der Nähe des Bandenkopfes liegenden Linien. Wenn man jedoch den Linien die Formel $\nu = A + Cm^2$ zuordnet, so überschreiten die Abweichungen die Fehlergrenzen, und zwar hauptsächlich in der Nähe des Bandenkopfes. Daraus folgt, daß die Linienverteilung besser durch die wellenmechanische als durch

die klassische Formel wiedergegeben wird. Es sei bemerkt, daß trotzdem die von Lord Rayleigh angegebenen Wellenlängenwerte wenig von den hier erhaltenen abweichen, dennoch das Fehlen gerade der schärfsten, in der Nähe des Bandenkopfes liegenden Linien ihm nicht erlaubt hat, die Gesetzmäßigkeit ihrer Anordnung festzustellen, da diese am besten durch die schärfsten bis zum Bandenkopf verfolgten Linien wiedergegeben wird.

Die Intensitätsverteilung in der Bande hat für die ersten 20 Linien den bei typischen Rotationsbanden bekannten Charakter. Die weiteren Linien bis zur Hg-Linie $\lambda = 2482$ Å weisen Intensitätszunahme nach langen Wellen auf, was man durch Erregung der Moleküle bei Zusammenstößen

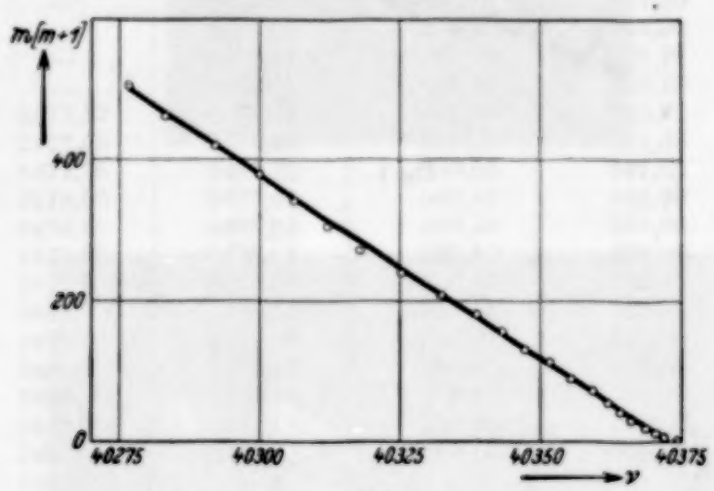


Fig. 3.

(„quantenmechanische Resonanz"*) mit erregten Hg-Atomen erklären kann. Die letzte Linie ($m = 22$), hinter der Hg-Linie $\lambda = 2482$ Å gelegen, hat sehr schwache Intensität, welche jedoch nicht merklich von der aus der gewöhnlichen Intensitätsverteilung zu erwartenden abzuweichen scheint. Diese Linie ist so schwach auf der Photographie ausgeprägt, daß ihre Wellenlänge nicht genau ausgemessen werden konnte. Sehr interessant ist die Asymmetrie in der Intensitätsverteilung der Linien 19, 20, 21. Es ist möglich, daß eine Erklärung dafür in der Störung der Emission dieser Linien durch die quantenmechanische Resonanz ihrer Träger mit den die naheliegende Linie $\lambda = 2482$ Å ausstrahlenden Hg-Atomen zu suchen ist.

Die erhaltenen Ergebnisse scheinen darauf hinzuweisen, daß die untersuchte Bande den Nullzweig einer Rotationsbande bildet. Dagegen ist die deutliche Asymmetrie der letzten Linien unklar.

---

* H. Kallmann and F. London, ZS. f. phys. Chem. **2**, 207, 1929.

Über die Struktur der anderen Banden kann einstweilen nichts ausgesagt werden. Die Frage nach den Trägern dieser Banden bleibt offenstehend. Es sei bemerkt, daß im Laufe der Untersuchungen festgestellt wurde, daß Wasserstoffzusatz die besprochenen Banden im Hg-Bogen verstärkte, dagegen bei Erregung mit Wechselstrom schwächte*.

Es kann jedoch nicht ausgesagt werden, ob bei den beschriebenen Versuchsbedingungen der Hg-Dampf ganz frei von Wasserstoffzusatz war.

Zusammenfassung.

1. Es wurde das Auftreten von zwei neuen Banden mit den Bandenköpfen $\lambda = 2449{,}5$ Å, $\lambda = 2458{,}0$ Å festgestellt, die mit den früher bekannten Banden** eine Gruppe bilden.

2. Die Bande $\lambda = 2482{,}07$ Å bis 2476,06 Å wurde vollständig aufgelöst und die Wellenlängen der einzelnen Linien ausgemessen.

3. Die Struktur der Bande scheint darauf hinzuweisen, daß man es mit einem Nullzweig zu tun hat.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski für seine wertvollen Ratschläge während der Ausführung dieser Arbeit meinen höflichsten Dank aussprechen.

Warschau, Institut der Experimentalphysik der Universität.

---

* Die Beobachtungen Takeo Horis (ZS. f. Phys. **61**, 481, 1930) bestätigen obige Bemerkung.

** $\lambda = 2476{,}07$ Å, $\lambda = 2469{,}5$ Å.

Über die Breite von Spektrallinien bei Elektronenstoßanregung*.

Von **Ulrichfritz Mennicke** in Halle a. d. S.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1930.)

Es wird an der Resonanzlinie 2537 Å festgestellt, daß sich die Linienbreite bei Elektronenstoßanregung in einem Geschwindigkeitsbereich von der Anregungsspannung bis zu 600 Volt und bei Stromdichten bis zu 5 Amp./cm² nicht ändert.

Untersuchungen über die Breite von Spektrallinien sind sowohl von theoretischem als auch praktischem Interesse. Besonders wichtig ist es, zu wissen, welche Einflüsse eine Änderung der Linienbreite bewirken. Un-

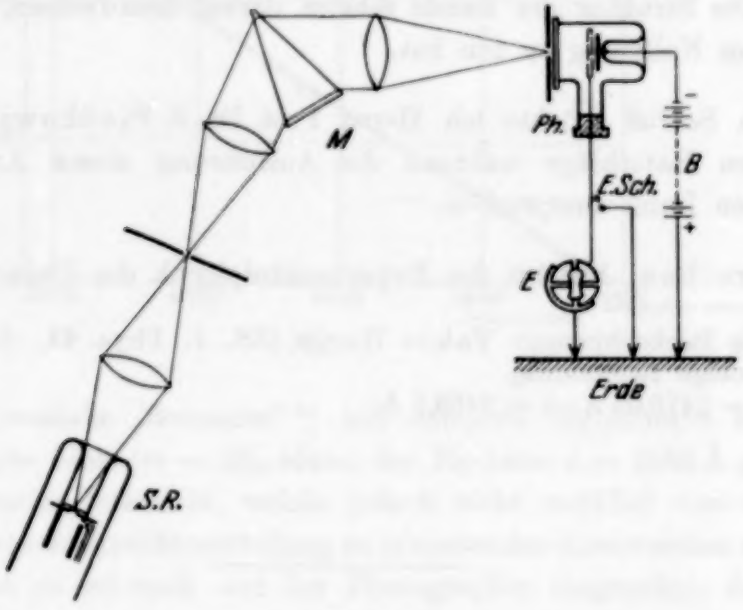


Fig. 1.

geklärt war bisher die Frage, ob beim Elektronenstoß mit steigender beschleunigender Spannung eine Änderung der Linienbreite eintritt. Irgendeine Voraussage läßt sich in dieser Richtung kaum machen. In vorliegender Arbeit sollte daher auf experimentellem Wege untersucht werden, ob erstens mit steigender Spannung, zweitens mit zunehmender Stromdichte des Elektronenstroms eine Änderung der Breite der angeregten Linie auftritt.

---

* Auszug aus hallischer Dissertation.

Als Versuchsobjekt diente die Resonanzlinie 2537 Å des Hg-Dampfes, die sich ihrer hohen Absorbierbarkeit im Hg-Dampf wegen sehr gut für derartige Messungen eignet, wie schon Malinkowski* gezeigt hat.

Fig. 1 zeigt die Gesamtanordnung. SR ist das Elektronenstoßrohr, M ein Monochromator von großer Lichtstärke (1 : 2), der die Linie 2537

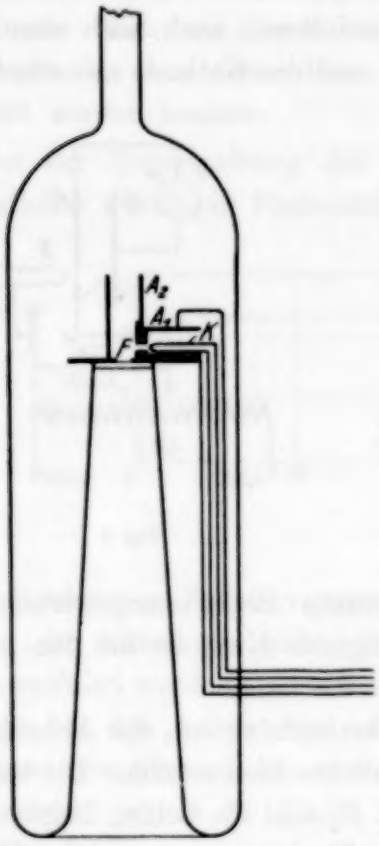


Fig. 2.

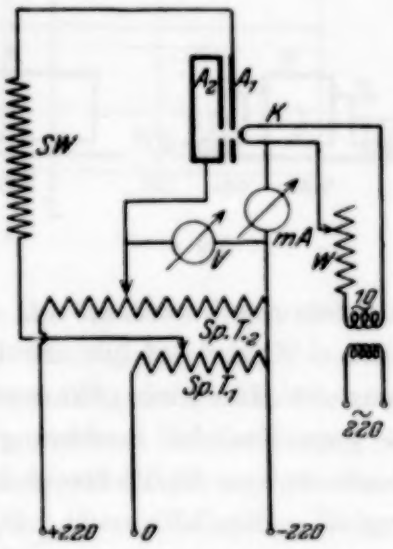


Fig. 3.

ausblendete, Ph eine Zinkphotozelle mit Argonfüllung und E ein Quadrantelektrometer.

Das bei der Mehrzahl der Messungen benutzte Elektronenstoßrohr zeigt schematisch Fig. 2; Fig. 3 ist die dazugehörige Schaltung. Die Kathode K wurde mit Wechselstrom geheizt. Die aus K heraustretenden Elektronen erfuhren dann zwischen K und A_1 eine erste Beschleunigung, um dann zwischen A_1 und A_2 je nach Bedarf weiter beschleunigt oder abgebremst zu werden. Die ganze Anordnung war direkt auf dem Quarzfenster eines Quarzverbundstückes aufgebaut, so daß es möglich war, den Elektronenstrahl ganz dicht am Fenster vorbeizuführen. Dadurch wurde sehr geringe

* A. v. Malinkowski, Ann. d. Phys. **44**, 935, 1914.

Absorption der Linie im Stoßrohr erreicht. Fig. 4 zeigt noch die besondere Ausführung der Anode A_1. Sie war kastenförmig ausgebildet. An den Seitenwänden waren Drähte D angeschweißt, über die Glasröhrchen Gl R zur Isolation gegen A_2 geschoben waren. Durch das Loch L konnten die Elektronen hindurchtreten. Auf diese Weise konnte der Elektronenstrahl sehr dicht am Quarzfenster vorbeigeführt werden. Bei niederen Spannungen wurde außer der eben beschriebenen auch noch eine andere Anordnung mit nur einer Anode benutzt und die Kathode mit einer Äqui-

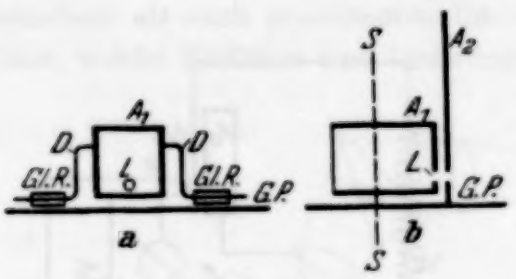


Fig. 4.

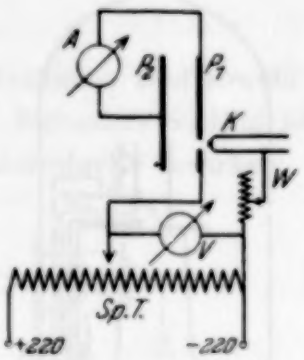


Fig. 5.

potentialzuführung versehen, um einheitliche Elektronengeschwindigkeit zu erhalten. Hierbei erfolgte die Heizung der Kathode bei den meisten Messungen mit Hilfe einer Akkumulatorenbatterie.

Eine ganz ähnliche Anordnung wurde benutzt, um die Abhängigkeit der Linienbreite von der Elektronenstromdichte festzustellen. Die benutzte Schaltung ist in Fig. 5 skizziert. P_1 und P_2 sind die beiden Begrenzungsplatten des „feldfreien Raumes", die über ein Milliamperemeter A leitend miteinander verbunden, sonst aber gegeneinander isoliert waren. Auf diese Weise war eine Messung der Stromdichte im feldfreien Raum möglich.

Als Maß für die Linienbreite kann nach Malinkowski* und Orthmann** das Verhältnis $J : J_0$ der Intensitäten des Lichtstrahls vor und nach Durchgang durch das Absorptionsgefäß benutzt werden. Zunächst wurde nun J_0 gemessen, dann J und schließlich nochmals J_0. Die Intensität wurde der Aufladezeit des mit der Photozelle verbundenen Elektrometers umgekehrt proportional gesetzt. Während der Messungen stand ein am Absorptionsrohr befindliches U-Rohr dauernd in Eis. Ebenso wurde ein am Emissionsrohr seitlich angebrachter Tubus, in dem sich

* A. v. Malinkowski, Ann. d. Phys. **44**, 935, 1914.
** W. Orthmann, ebenda **78**, 601, 1925.

ein Hg-Tropfen befand, zwecks Aufrechterhaltung eines definierten niederen Dampfdruckes, gekühlt. Die Messungen wurden bis zu 650 Volt beschleunigender Spannung ausgeführt. Höhere Spannungen konnten nicht angewendet werden, da dann die Emission der Oxydkathode inkonstant wurde, und keine brauchbaren Messungen mehr zuließ. Fig. 6 gibt eine Meßreihe zwischen 8 und 200 Volt wieder. Der scharfe Knick am Anfang der Kurve rührt, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, von dem Auftreten einer neuen Linie her, die vom Monochromator nicht mehr getrennt werden konnte.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Linienbreite von der Stromdichte wurde ein Fadenelektrometer mit über einen Widerstand zur

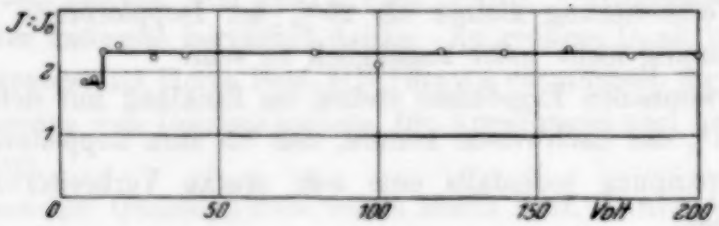


Fig. 6.

Erde abgeleiteten Faden verwendet. Da die Einstellung dieses Elektrometers sehr schnell vor sich geht, konnten die Messungen in sehr kurzer Zeit ausgeführt werden. Es war dies notwendig, da die Emission der Oxydkathode bei den hohen Stromdichten starken Schwankungen unterlag. Es konnte eine Stromdichte von etwa 5 A/cm² erzielt werden. Bei höheren Stromstärken wurde die Platte P_2 durch die auffallenden Elektronen in helle Rotglut versetzt und das Quarzfenster durch zerstäubtes Barium und Nickel undurchsichtig. Eine Abhängigkeit der Linienbreite von der Stromdichte konnte nicht festgestellt werden. Die Abweichung des einzelnen Meßpunktes vom Mittelwert betrug hierbei 6%.

Nun war es noch nötig, die Empfindlichkeit der ganzen Methode festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde die Linie durch Temperaturerhöhung verbreitert. Um hier sichere Werte zu erhalten, wurde in den feldfreien Raum ein Thermoelement eingebaut. Dieses wurde geeicht, indem das Rohr in einen elektrischen Ofen gebracht wurde, dessen Temperatur mit Hilfe eines Quecksilberthermometers bestimmt wurde.

Um keine Fehler durch Dampfdruckänderungen zu erhalten, wurde das Rohr bei der Empfindlichkeitsbestimmung dauernd ausgepumpt und

der seitliche Ansatz, der den Hg-Tropfen enthielt, gekühlt. Die Zunahme der Verbreiterung wurde aus der Rayleighschen Formel:

$$J_\lambda = J_{\lambda_0} \cdot e^{-\ln 2 \left\{\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda}\right\}^2}$$

berechnet. Es ergab sich, daß eine Gesamtverbreiterung von 2% noch hätte festgestellt werden können.

Nach einer von Orthmann abgeleiteten Formel:

$$\Delta\lambda_R = \sqrt{(\Delta\lambda_1)^2 + (\Delta\lambda_2)^2},$$

in welcher $\Delta\lambda_1$ und $\Delta\lambda_2$ die Halbwertsbreiten einer Linie, herrührend von zwei verschiedenen Ursachen, und $\Delta\lambda_R$ die daraus resultierende Halbwertsbreite sind, bedeutet das, daß eine lediglich durch den Elektronenstoß bewirkte Verbreiterung kleiner als 20% der Dopplerbreite sein müßte, um der Messung nicht mehr zugänglich zu sein.

Die gewonnenen Ergebnisse stehen im Einklang mit den Messungen von Hanle*, der nachweisen konnte, daß bis zum doppelten Betrag der Anregungsspannung jedenfalls eine sehr starke Verbreiterung nicht in Frage kommt.

Die vorliegenden Messungen zeigen also, daß bei 2537 im untersuchten Geschwindigkeits- und Stromdichtebereich eine Verbreiterung nicht auftritt. Es ist anzunehmen, daß sich auch andere Linien so verhalten werden, was die Beeinflussung durch Geschwindigkeit und Stromdichte der Elektronen betrifft. Natürlich liegen die Verhältnisse wesentlich anders, wenn durch die Vergrößerung der Stromdichte eine große Ionendichte bewirkt wird, wie es bei Gasentladungen insbesondere von hohem Druck der Fall ist. Hier werden dann sicher atomare Starkeffekte eine Linienverbreiterung bewirken, die bei verschiedenen Linien ganz verschieden ist. In dem hier benutzten Elektronenstoßrohr war die Ionendichte sicher verhältnismäßig klein. Weiterhin wissen wir durch andere Versuche, daß der Starkeffekt gerade bei Hg 2537 besonders klein ist**. Bei 2537 konnte also eine solche indirekt, nicht durch den Elektronenstrom bewirkte Verbreiterung von vornherein ziemlich sicher ausgeschlossen werden.

Die gewonnenen Ergebnisse, daß die Linienbreite unter den beschriebenen Bedingungen weder von der beschleunigenden Spannung noch von der Elektronenstromdichte abhängig ist, wurden benutzt, um eine neue Primärlichtquelle für Resonanzstrahlungsversuche zu konstruieren. In einem langen Quarzrohr, das am einen Ende durch eine plane Quarzplatte

* W. Hanle, Die Naturwissensch. **15**, 832, 1927.
** W. Hanle, ZS. f. Phys. **35**, 347, 1926.

verschlossen war, befand sich in geringem Abstand von diesem Quarzfenster der Stoßraum, in dem das Leuchten durch Elektronenstöße angeregt wurde. Der Elektronenstrahl lief parallel zu der Quarzplatte. Außer dem Quecksilberdampf befand sich auch noch Argon von etwa 1 mm Druck in dem Rohre, das eine Bestäubung des Quarzfensters mit Barium und Nickel verhindern sollte. Der geringe Druck des Edelgases übt auf die Linienbreite noch keine praktische Wirkung aus. Die mit Hilfe dieser Lichtquelle, die eine sehr scharfe Linie liefert, erzeugte Resonanzstrahlung war erheblich intensiver, als die mit einer Resonanzlampe als Primärlichtquelle angeregte Fluoreszenz.

Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Hertz begonnen und unter der Leitung von Herrn Prof. Hanle durchgeführt, dem ich für sein stetes Interesse herzlichst danke. Zu großem Dank bin ich auch dem Institutsvorstand Herrn Prof. Hoffmann verpflichtet für die freundliche Überlassung von Institutsmitteln, für Anregungen und bereitwilligste Unterstützung.

Die benutzten Quarzapparate waren Herrn Prof. Hanle vom Elektrophysikausschuß freundlichst bewilligt worden, wofür wir bestens zu danken haben.

Über den Astigmatismus bei Spiegelspektrometern. II.

Von **M. Czerny** und **V. Plettig** in Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1930.)

Zur Ergänzung der Versuche von M. Czerny und A. F. Turner wurden an einem Spiegelspektrometer mit Wadswortheinrichtung Messungen durchgeführt, die zeigen, daß die Reinheit des Spektrums wächst, wenn man von dem ursprünglichen, ungeschickten Strahlengang zu dem günstigeren übergeht, bei dem die Abbildungsfehler der Spiegel geringer sind. Ferner wurde mit einem Thermoelement die Intensitätsverteilung in den Bildern ausgemessen, die in der früheren Arbeit nur photographisch aufgenommen worden waren.

Die vorliegende Arbeit ist eine direkte Fortsetzung der Untersuchungen von M. Czerny und A. F. Turner* über den Astigmatismus bei Spiegelspektrometern. Am Schluß dieser Arbeit wurde hervorgehoben, daß der in Fig. 1 dargestellte Strahlengang eines Spiegel-Prismen-Spektrometers mit Wadswortheinrichtung bezüglich der Strahlenvereinigung nicht den günstigsten Fall darstellt, daß man vielmehr eine bessere Abbildung zu erwarten hat, wenn man den Strahlengang so abändert, wie es Fig. 2 dar-

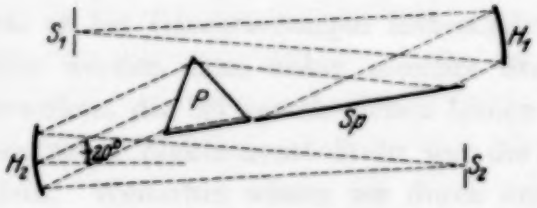


Fig. 1. Alter Strahlengang.

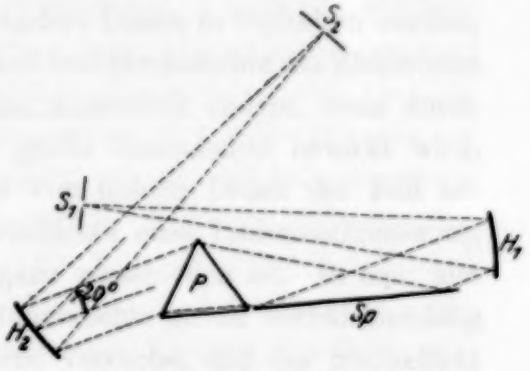


Fig. 2. Neuer Strahlengang.

stellt. Die Änderung besteht nur darin, daß der Hohlspiegel H_2 so gedreht wird, daß die vom Prisma P kommenden Strahlen nicht nach rechts, sondern nach links um den gleichen Winkel abgelenkt werden. Um Klarheit darüber zu bekommen, inwieweit dieser neue Strahlengang zu einer besseren Abbildung und damit zu größerer Reinheit des Spektrums und gesteigertem Auflösungsvermögen bei dem Spektrometer führt, haben wir mit einem Instrument, einmal nach Fig. 1 aufgebaut, das andere Mal nach Fig. 2,

* M. Czerny und A. F. Turner, ZS. f. Phys. **61**, 792, 1930.

die bekannte Rotationsschwingungsbande des HCl bei 3,46 μ untersucht. Das Instrument hatte Hohlspiegel von etwa 5 cm Durchmesser und 35 cm Brennweite, das Quarzprisma 5 cm Höhe und 7 cm Seitenlänge. Die Spalte war 8 mm lang und 0,1 mm breit. Als Strahlungsquelle diente ein Nernststift, der mit einem Hohlspiegel so auf den ersten Spalt abgebildet wurde, daß die Hohlspiegel des Spektrometers vollständig und gleichmäßig von

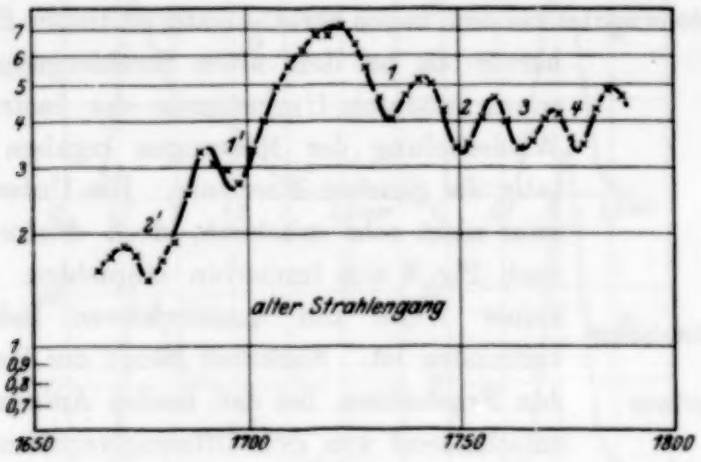


Fig. 3a.

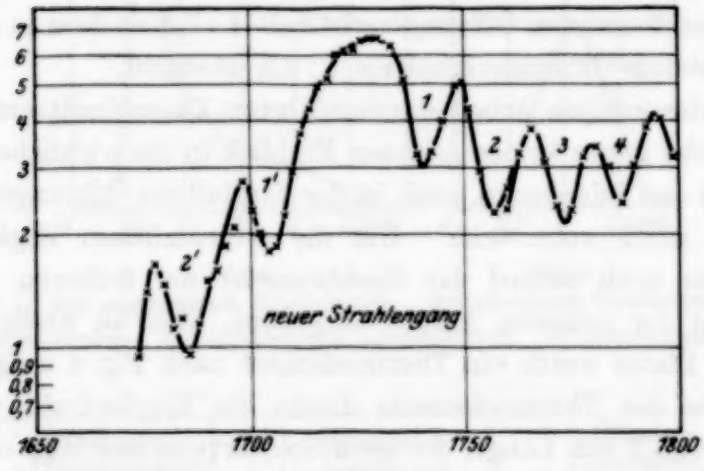


Fig. 3b.

Abszissen: Trommelteile des Spektrometers. Ordinaten: Logarithmen der Ausschläge des Empfangsinstruments bei HCl-Füllung des Absorptionsrohres.

Strahlung ausgefüllt wurden. Als Empfangsinstrument diente ein Mikroradiometer. Das Absorptionsrohr war etwa 10 cm lang und wurde mit HCl von Atmosphärendruck gefüllt.

Die folgenden Figuren zeigen die Ergebnisse solcher Meßreihen, und zwar wurden die Kurven der Fig. 3a mit der alten Anordnung nach Fig. 1

gewonnen, die Kurven der Fig. 3b mit dem neuen Strahlengang (nach Fig. 2). Als Abszissen sind die Trommelteile an der Justierschraube des Spektrometers aufgetragen (Wellenlängenbereich von etwa 3,3 bis 3,6 μ), als Ordinaten die Logarithmen der Ausschläge des Mikroradiometers, wenn das Absorptionsrohr mit HCl gefüllt war. Diese logarithmische Darstellung wurde gewählt, um aus der Gestalt der Kurven direkt auf das Auflösungsvermögen rückschließen zu können. Die einzelnen Absorptionslinien treten in der Tat wie erwartet bei dem neuen Strahlengang als tiefere Einsenkungen hervor als bei dem alten Strahlengang. Auch bei einem erneuten Umjustieren des Instruments und Wiederholung der Messungen ergaben sich qualitativ die gleichen Resultate. Die Unterschiede sind zwar nicht sehr erheblich, doch dürfte ein Aufbau nach Fig. 2 sich immerhin empfehlen, zumal er in keiner Weise mit konstruktiven Schwierigkeiten verbunden ist. Natürlich hängt der Unterschied in den Ergebnissen bei den beiden Anordnungen ganz entscheidend von dem Öffnungsverhältnis der Hohlspiegel ab. Wie die folgenden Untersuchungen zeigen, wachsen nämlich die Abbildungsfehler sehr rasch an, wenn man von dem hier benutzten Öffnungsverhältnis 1 : 7,5 zu dem in der früheren Arbeit benutzten Öffnungsverhältnis 1 : 4,5 übergeht.

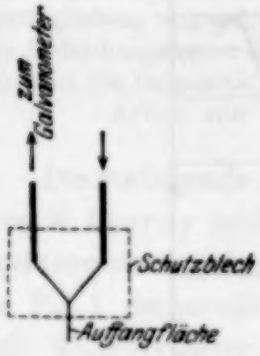


Fig. 4.
Das Thermoelement.

Die in der vorigen Arbeit durchgeführten Querschnittsaufnahmen der Strahlenbündel geben keinen genauen Einblick in die wirkliche Intensitätsverteilung in den Bildebenen, auch ist der Einfluß des Öffnungsverhältnisses der Spiegel nicht untersucht. Um die erforderlichen Ergänzungen zu geben, wurde noch einmal das Spektrometer der früheren Arbeit (vgl. Fig. 3 und 4 der früheren Arbeit) aufgebaut, aber an Stelle der photographischen Platte wurde ein Thermoelement nach Fig. 4 aufgestellt. Als Auffangfläche des Thermoelements diente ein Kupferdraht von 0,1 mm Dicke und etwa 3 mm Länge, der nach Schwärzung mit Ruß eine effektive Breite von 0,17 mm hatte. Er leitete die absorbierte Wärmemenge der Lötstelle zu. Die Lötstelle selbst war durch einen Schirm vor direkter Bestrahlung geschützt. Das Thermoelement war auf einem Kreuzschlitten mit Meßtrommeln befestigt und wurde senkrecht zur Strahlrichtung in Schritten von 0,12 mm bewegt. Der Eintrittsspalt war wie früher etwa 1 mm lang und 0,3 mm breit. Als Lichtquelle diente ein Nernstbrenner, der mit zwei Hohlspiegeln von noch größerer Apertur auf den Spalt abgebildet wurde. In Fig. 5 sind Messungen dargestellt, die ungefähr den

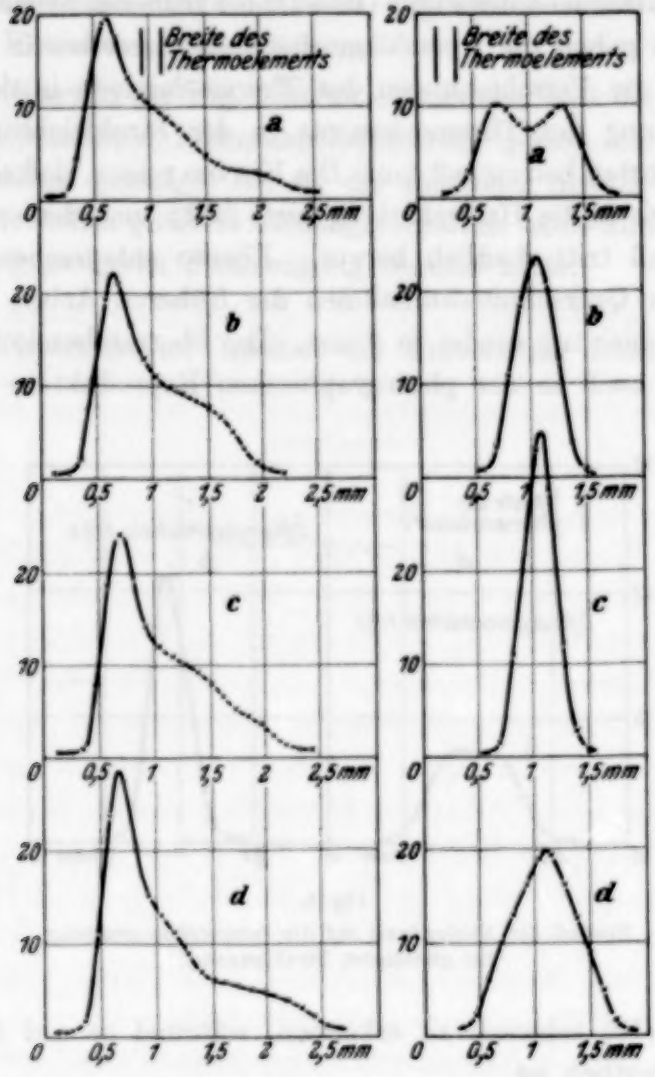


Fig. 5.
Bei ungünstigem Strahlengang.

Fig. 6.
Bei günstigem Strahlengang.

Intensitätsmessungen in verschiedenen Einstellebenen. Öffnungsverhältnis 1 : 4,5.

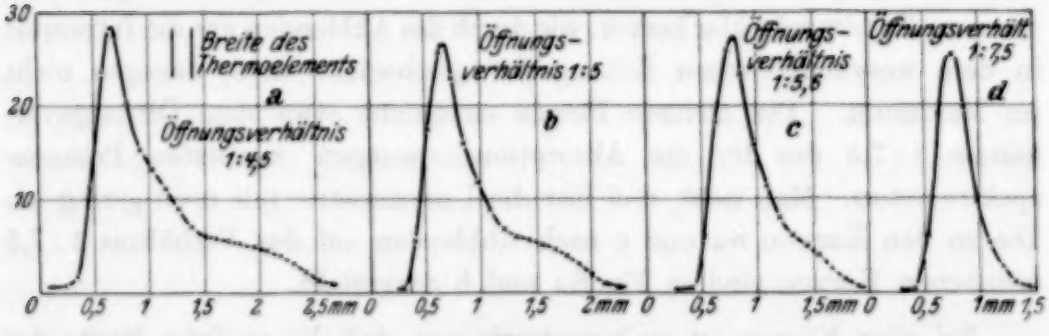


Fig. 7.
Einfluß der Abblendung auf die Intensitätsverteilung bei ungünstigem Strahlengang.

Querschnittsaufnahmen der Fig. 5 (12—21) der früheren Arbeit entsprechen. Die Ordinaten geben die Ausschläge des Galvanometers in Zentimetern, die Abszissen die Verschiebungen des Thermoelements in der Bildebene. Die Verschiebung des Thermoelements in der Strahlrichtung von einer Kurve zur nächsten betrug je 3 mm. Die Kurven zeigen, daß ein erheblicher Teil der Energie in die Halbschattengebiete fällt; auch der ungleichmäßige Intensitätsabfall tritt deutlich hervor. Ebenso entsprechen die Kurven der Fig. 6 den Querschnittsaufnahmen der früheren Arbeit (Fig. 6, etwa 10—16); Verschiebung wieder je 3 mm. Das überraschende Minimum der Kurve 6a ist auch in der photographischen Reproduktion der früheren

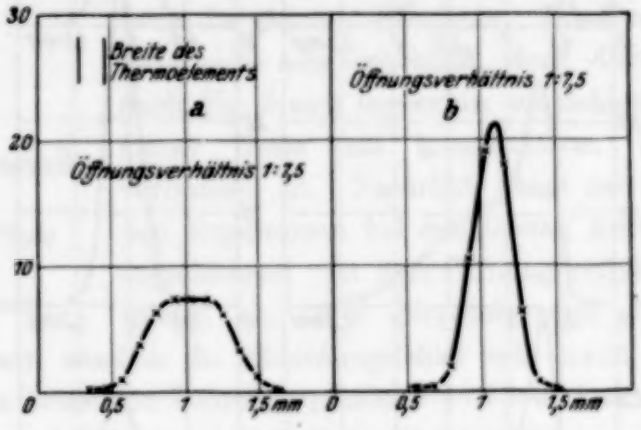


Fig. 8.
Einfluß der Abblendung auf die Intensitätsverteilung bei günstigem Strahlengang.

Arbeit Fig. 6 (10) schwach zu erkennen, während es auf den Originalplatten sehr deutlich ist.

In Fig. 7 sind Messungen dargestellt, von denen die Kurve a identisch ist mit der Kurve d der Fig. 5. Die vorstehenden Kurven 7 b, c, d ergaben sich, wenn die Spiegel des Spektrometers von 10 cm auf 9, 8, 6 cm abgeblendet wurden. Es tritt sehr klar hervor, wie durch das Abblenden nur die Intensität in dem unsymmetrischen Seitengebiet geschwächt wird, dagegen nicht im Maximum. Die kleinste Blende entspricht etwa dem Öffnungsverhältnis 1 : 7,5 des für die Absorptionsmessungen benutzten Prismenspektrometers. Man sieht, daß hier die Unsymmetrie nur noch gering ist. Die zu den Kurven 6a und c nach Abblenden auf das Verhältnis 1 : 7,5 erhaltenen Kurven sind in Fig. 8a und b dargestellt.

Bei allen Kurven ist zu berücksichtigen, daß die endliche Breite des Thermoelements, die in den Figuren angegeben ist, die Bilder etwas zu

breit und verwaschen erscheinen läßt. Es wurde nicht versucht, eine rechnerische Korrektur durchzuführen.

Aus den Kurven der Fig. 7 ist zu entnehmen, daß der Konstrukteur des von uns benutzten Prismenspektrometers gerade nur bis zu dem Öffnungsverhältnis gegangen ist, wo die Bildfehler merklich werden, daß er aber ein wesentlich größeres Öffnungsverhältnis hätte anwenden können, wenn er den günstigeren Strahlengang benutzt hätte.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Reichstagsufer 7/8.

Zur Theorie der galvanomagnetischen, thermomagnetischen und thermoelektrischen Erscheinungen in Metallen.

Von **N. H. Frank**, z. Z. in München.

(Eingegangen am 11. Juni 1930.)

Es werden die vier transversalen galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte bei adiabatischer Anordnung nach der Sommerfeldschen Theorie berechnet und die Beziehungen unter diesen Effekten theoretisch untersucht. Die verschiedenen thermoelektrischen Effekte in homogenen Kreisen werden diskutiert.

Unter den galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekten bestehen eine Anzahl von Beziehungen, teils empirisch, teils theoretisch aufgestellt*. Es ist der Zweck dieser Notiz, zu untersuchen, inwieweit diese Beziehungen sich elektronentheoretisch nach der Sommerfeldschen Theorie deuten lassen. Hier werden wir die Rechnung nur skizzieren und uns auf die Resultate und deren Diskussion beschränken. Die Einzelheiten der Rechnung werden an einem anderen Orte veröffentlicht.

§ 1. Sommerfeld** hat, im Anschluß an Gans, die isothermischen Nernst- und Halleffekte ausgerechnet. Wir gehen hier direkt von seiner Darstellung aus, und betrachten eine Metallplatte (x—y-Ebene) durch die ein elektrischer Strom oder Wärmestrom fließt (in der x-Richtung) und ein homogenes Magnetfeld H senkrecht zur Platte (z-Richtung). Die Grundgleichungen*** für die elektrischen Ströme (J_x, J_y) und für die Wärmeströme (W_x, W_y) lassen sich folgenderweise schreiben:

$$J_x = \frac{4\pi eG}{3}\left(\frac{m}{h}\right)^3\left[\frac{e}{m}K_2F_x + \mu\frac{e}{m}K_1F_y - K_4'\frac{\partial T}{\partial x} - \mu K_3'\frac{\partial T}{\partial y}\right] \quad (1\,a)$$

$$J_y = \frac{4\pi eG}{3}\left(\frac{m}{h}\right)^3\left[-\mu\frac{e}{m}K_1F_x + \frac{e}{m}K_2F_y + \mu K_3'\frac{\partial T}{\partial x} - K_4'\frac{\partial T}{\partial y}\right], \quad (1\,b)$$

$$W_x = \frac{4\pi mG}{6}\left(\frac{m}{h}\right)^3\left[\frac{e}{m}K_6F_x + \mu\frac{e}{m}K_5F_y - K_8'\frac{\partial T}{\partial x} - \mu K_7'\frac{\partial T}{\partial y}\right], \quad (1\,c)$$

$$W_y = \frac{4\pi mG}{6}\left(\frac{m}{h}\right)^3\left[-\mu\frac{e}{m}K_5F_x + \frac{e}{m}K_6F_y + \mu K_7'\frac{\partial T}{\partial x} - K_8'\frac{\partial T}{\partial y}\right]. \quad (1\,d)$$

---

* Eine Zusammenfassung dieser Beziehungen findet man im Artikel von W. Gerlach, Handb. d. Phys. XIII, S. 228ff.

** A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.

*** A. Sommerfeld, l. c. S. 52, Gleichung (68).

Hier ist e die Ladung, m die Masse des Elektrons, h die Plancksche Konstante, G ein Gewichtsfaktor (gleich 2 zu setzen), der den Elektronspin berücksichtigt, F_x, F_y elektrische Feldstärken in der x- und y-Richtung, T die Temperatur. μ ist eine Abkürzung für $\frac{e}{m}H$. Die K bedeuten die folgenden Integrale:

$$K_1 = \int_0^\infty f_0 \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{l^2 v}{1+\frac{\mu^2 l^2}{v^2}}\right) dv; \quad K_5 = \int_0^\infty f_0 \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{l^2 v^3}{1+\frac{\mu^2 l^2}{v^2}}\right) dv,$$

$$K_2 = \int_0^\infty f_0 \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{l v^2}{1+\frac{\mu^2 l^2}{v^2}}\right) dv; \quad K_6 = \int_0^\infty f_0 \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{l v^4}{1+\frac{\mu^2 l^2}{v^2}}\right) dv,$$

$$K_3 = \int_0^\infty f_0 \frac{l^2 v^2 dv}{1+\frac{\mu^2 l^2}{v^2}}; \qquad K_7 = \int_0^\infty f_0 \frac{l^2 v^4 dv}{1+\frac{\mu^2 l^2}{v^2}},$$

$$K_4 = \int_0^\infty f_0 \frac{l v^3 dv}{1+\frac{\mu^2 l^2}{v^2}}; \qquad K_8 = \int_0^\infty f_0 \frac{l v^5 dv}{1+\frac{\mu^2 l^2}{v^2}}.$$

Die Striche bedeuten die Ableitungen nach T, wobei zu beachten ist, daß die Differentiation sich nur auf die Verteilungsfunktion f_0 bezieht, und nicht auf l, die freie Weglänge, die auch von T explizit abhängen darf.

§ 2. *Die galvanomagnetischen Effekte.* Wir betrachten die folgende (adiabatische) Anordnung. In der y-Richtung soll weder Wärmestrom noch elektrischer Strom fließen. In der x-Richtung setzen wir einen primären elektrischen Strom voraus, und ferner betrachten wir die Platte als gleichtemperiert in dieser Richtung. Man könnte statt dessen den Fall ins Auge fassen, in welchem kein Wärmestrom in der x-Richtung fließt. Praktisch ist aber diese Bedingung nicht zu erfüllen wegen der Anwesenheit des elektrischen Stroms. Die Bedingung, daß die Temperatur in der Richtung des elektrischen Stroms konstant bleibt, ist, wenn auch nicht exakt, eher zu erreichen, und entspricht den bisherigen experimentellen Anordnungen viel besser als die andere.

Wir haben also

$$J_x \neq 0, \quad W_y = J_y = \frac{\partial T}{\partial x} = 0.$$

Gefragt wird nach F_y (Halleffekt) und $\partial T/\partial y$ (Ettingshauseneffekt). Die Hallkonstante R ist durch

$$R = \frac{F_y}{HJ_x}$$

definiert, und die Konstante des Ettingshauseneffekts P durch

$$P = \frac{\frac{\partial T}{\partial y}}{HJ_x}.$$

Aus Gleichungen (1b), (1d) ergibt sich für R

$$R = \frac{e}{m\sigma}\left[\frac{K_1 K_8' - K_5 K_4'}{K_2 K_8' - K_6 K_4'}\right] \tag{2}$$

und für P

$$P = \frac{e^2}{m^2\sigma}\left[\frac{K_1 K_6 - K_2 K_5}{K_2 K_8' - K_6 K_4'}\right] \tag{3}$$

wo σ die elektrische Leitfähigkeit bedeutet.

Die Auswertung dieser beiden Ausdrücke für sehr schwache Magnetfelder ($\mu = 0$), und unter der Annahme, daß l unabhängig von der Geschwindigkeit v ist, liefert:

$$R = \frac{1}{\sigma}\frac{e\,l\,\lambda}{h}\left(1 + \frac{T}{\bar{v}}\frac{d\bar{v}}{dT}\right) \tag{2a}$$

und

$$P = \frac{1}{\sigma} e^2 m\, l\, T\left(\frac{\lambda}{h}\right)^3 \tag{3a}$$

Dabei ist λ die de Broglie sche Wellenlänge der Elektronen, die die kritische Geschwindigkeit $\bar{v}$ besitzen. Zwischen λ und $\bar{v}$ gilt bekanntlich die Beziehung

$$\bar{v} = \frac{h}{m\lambda}.$$

Ferner hängt λ bzw. $\bar{v}$ nur von der Anzahl der freien Elektronen pro Volumeneinheit n ab, und wir werden annehmen, daß n von der Temperatur unabhängig ist, oder wenigstens in solchem Maße, daß $\frac{T}{\bar{v}}\frac{d\bar{v}}{dT} \ll 1$. Diese Annahme wird sich später im Zusammenhang mit dem Nernsteffekt als

gerechtfertigt zeigen. Führen wir den Wert von $\sigma = \frac{8\pi e^2 l}{3h\lambda^2}$ in (2a) und (3a) ein, so folgt:

$$R = \frac{3}{8\pi}\frac{\lambda^3}{e} = \frac{1}{ne} \tag{2b}$$

$$P = \frac{3}{8\pi}\frac{mT\lambda^5}{h^2} = \frac{mT}{n}\left(\frac{\lambda}{h}\right)^2. \tag{3b}$$

Hierzu ist zu bemerken, daß beide Effekte von erster Ordnung* sind, und daß dieser adiabatische Wert von R mit dem isothermen übereinstimmt**, sofern wir das Korrektionsglied $\frac{T}{\bar{v}}\frac{d\bar{v}}{dT}$ vernachlässigen. Obwohl dies nicht der Fall in der klassischen Theorie war***, ist der Grund dafür in der neuen Theorie leicht einzusehen. Der Unterschied zwischen den isothermen und adiabatischen Bedingungen besteht darin, daß jene konstante Temperatur und diese das Verschwinden des Wärmestroms in der y-Richtung voraussetzt. Nach der Sommerfeldschen Theorie verschwindet aber die Wärmeleitfähigkeit ohnehin in erster Näherung. Das heißt aber, daß in dieser Näherung die adiabatischen und isothermen Bedingungen beinahe dasselbe aussagen, und weil R den obigen Wert in erster Näherung annimmt, ist die gefundene Übereinstimmung zu erwarten.

Setzt man in (2b) und (3b) die passenden numerischen Werte für Ag bei Zimmertemperatur ein, so erhält man

$$R = 10{,}4 \cdot 10^{-4}, \quad P = 0{,}3 \cdot 10^{-9}.$$

Gemessen sind für Ag****

$$R = 8{,}4 \cdot 10^{-4}, \quad P = 1{,}6 \cdot 10^{-9}.$$

Die Übereinstimmung ist befriedigend. Bekanntlich liefert die klassische Formel für R wesentlich dasselbe wie (2b)†. Der klassische Wert von P ist gleich $\frac{3\pi}{32}\frac{1}{kn} = 36{,}6 \cdot 10^{-9}$. Die Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert ist nicht so gut als für (3b), aber immerhin nicht unverträglich damit. (k bedeutet die Boltzmannsche Konstante).

---

* Erste Ordnung bedeutet den Fall von vollkommener Entartung. Die zweite Näherung berücksichtigt erst die Abweichung davon.

** A. Sommerfeld, l. c. S. 55.

*** R. Gans, Ann. d. Phys. **20**, 293, 1906.

**** Diese und die folgenden gemessenen Werte sind von F. Unwin, Proc. Edinburgh **41**, 44, 1920; vgl. auch W. Gerlach, l. c. und das Buch „Galvanomagnetic and Thermomagnetic Effects", von L. L. Campbell, London 1923.

† A. Sommerfeld, l. c. S. 54.

§ 3. *Die thermomagnetischen Effekte.* Wir betrachten wieder eine adiabatische Anordnung. In der y-Richtung soll weder elektrischer noch Wärmestrom fließen. In der x Richtung setzen wir einen Wärmestrom und keinen elektrischen Strom voraus.

Wir haben also die folgenden Bedingungen:

$$W_x \neq 0. \quad J_x = J_y = W_y = 0.$$

Gefragt wird nach F_y (Nernsteffekt) und $\partial T/\partial y$ (Righi—Leduc-Effekt). Die Nernstkonstante Q ist definiert durch

$$Q = \frac{F_y}{H\dfrac{\partial T}{\partial x}}$$

und die Konstante des Righi-Leduc-Effekts S durch

$$S = \frac{\dfrac{\partial T}{\partial y}}{H\dfrac{\partial T}{\partial x}}.$$

Aus Gleichungen (1a), (1b), (1d) bekommt man, mit der früheren Vernachlässigung von $\frac{T}{\bar{v}}\frac{d\bar{v}}{dT}$ gegen 1, für Q:

$$Q = \frac{K_1K_4' - K_2K_3'}{K_2^2} + \frac{K_4'}{K_2}\left(\frac{K_1K_7' - K_5K_3'}{K_1K_8' - K_5K_4'}\right) \tag{4}$$

und für S:

$$\frac{m}{e}S = \frac{K_1K_7' - K_5K_3'}{K_1K_8' - K_5K_4'} - \frac{(K_1K_6 - K_2K_5)(K_1K_4' - K_2K_3')}{K_2^2(K_5K_4' - K_1K_8')}. \tag{5}$$

Das erste Glied in (4) ist der isotherme Wert von Q, wie er von Sommerfeld gegeben worden ist*. In (5) verschwindet das zweite Glied rechts in erster Näherung und wir können schreiben:

$$Q_a = Q_i + \frac{m}{e}\frac{K_4'}{K_2}S; \quad Q_i = \frac{\pi^2}{3}k^2 m T l\left(\frac{\lambda}{h}\right)^3, \tag{4a}$$

$$S = \frac{e}{m}\left(\frac{K_1K_7' - K_5K_3'}{K_1K_8' - K_5K_4'}\right) \tag{5a}$$

Die Auswertung dieser beiden Ausdrücke liefert

$$Q_a = \frac{2\pi^2k^3 m T l}{3}\left(\frac{\lambda}{h}\right)^3 + l\frac{d\bar{v}}{dT}, \tag{4b}$$

$$S = \frac{e l \lambda}{h}. \tag{5b}$$

* A. Sommerfeld, l. c. S. 58.

Abgesehen von dem Gliede $l\frac{d\bar{v}}{dT}$ ist Q_a zweimal so groß als das isotherme Q_i und sein numerischer Wert für Ag bei Zimmertemperatur beträgt $1{,}0 \cdot 10^{-4}$. Gemessen ist $1{,}8 \cdot 10^{-4}$. Die Übereinstimmung ist recht befriedigend. Hier sehen wir eine Lücke der klassischen Theorie ausgefüllt, da sie einen Wert von $Q_a = \frac{15\pi}{32}\frac{lk}{\sqrt{2\pi mkT}}$ liefert, dessen numerischer Betrag ungefähr $7 \cdot 10^{-10}$ ist, der gar nicht in der Größenordnung stimmt. In (4b) stammt das zweite Glied von der ersten Näherung, das erste aber von zweiter Näherung. Die Tatsache, daß das erste Glied die richtige Größenordnung für den Nernsteffekt liefert, ermöglicht eine Abschätzung von $d\bar{v}/dT$, denn das zweite Glied kann höchstens von derselben Größenordnung als das erste sein. Setzen wir also

$$l\frac{d\bar{v}}{dT} \leq \pi^2 k^2 m T l \left(\frac{\lambda}{h}\right)^3$$

so ergibt sich

$$\frac{T}{\bar{v}}\frac{d\bar{v}}{dT} \leq 0{,}6 \cdot 10^{-4} \ll 1$$

und wir sehen, daß unsere frühere Vernachlässigung gerechtfertigt ist.

Trägt man die numerischen Werte für Ag in (5b) ein, so bekommt man

$$S = 6{,}7 \cdot 10^{-7}.$$

Gemessen ist $2{,}7 \cdot 10^{-7}$, und wir finden wieder eine befriedigende Übereinstimmung. (Man darf nicht vergessen, daß die Abhängigkeit von l als Funktion von v hier vernachlässigt worden ist.) Klassisch hat man für S $S = \frac{7\pi}{16}\frac{le}{\sqrt{2\pi mkT}}$, dessen numerischer Wert ungefähr $7{,}5 \cdot 10^{-14}$ ist und ersichtlich mit der Erfahrung gar nicht verträglich.

§ 4. *Die Beziehungen unter den Effekten.* Aus einem Vergleich von Gleichungen (2a) und (5b) bekommt man sofort die experimentell gut bestätigte Beziehung*:

$$S = \sigma R. \tag{6}$$

Bridgman** und Lorentz haben die folgende Beziehung zwischen Q_i und P abgeleitet:

$$Q_i = \varkappa P/T. \tag{7}$$

---

* W. Gerlach, l. c. Tabelle 24. Klassisch gilt $S = \frac{7}{8} R_i \sigma$.

** P. W. Bridgman, Phys. Rev. **24**, 644, 1924 und Proc. Nat. Acad. **15**, 768, 1929.

Hier bedeutet $\varkappa$ die thermische Leitfähigkeit des Metalls. Der Beweis dieses Satzes beruht auf der Voraussetzung, daß die primäre Energiequelle in der galvanomagnetischen Anordnung Arbeit reversibel leisten kann, vermöge des Temperaturgradienten in der y-Richtung (Ettingshausen-effekt), während die x-Richtung, auf die sich der Wert von Q bezieht, als isotherm vorausgesetzt wird. Setzt man für $\varkappa$ seinen Wert* $\frac{8\pi^3 l k^2 T}{3 h \lambda^2}$ und P aus (3b) in (7) ein, so überzeugt man sich leicht, daß diese Beziehung selbstverständlich auch in der neuen Statistik ihre Gültigkeit behält.

Aus (6) und (7) folgt ohne weiteres die zweite von Bridgman vorgeschlagene Beziehung**:

$$\frac{P R}{Q_i S} = \frac{T}{\varkappa \sigma}, \tag{8}$$

die sehr gut in der Größenordnung mit der Erfahrung übereinstimmt. Von unserem Standpunkt ist es wichtig, zu betonen, daß das isotherme Q in (8) stehen muß. Dieser Punkt ist von Bridgman nicht hervorgehoben worden.

Es scheint übersichtlicher, die Gleichung (7) mit (6) zu dividieren, woraus folgt:

$$\frac{R Q_i}{P S} = \frac{\varkappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2. \tag{9}$$

In dieser Weise bekommen wir eine Beziehung unter den vier Koeffizienten, die einer universellen Konstanten, und zwar derjenigen des Wiedemann-Franzschen Gesetzes, gleich sein soll. Die folgende Tabelle gibt RQ_i/PS für eine Anzahl von Metallen. Die Messungen*** für Au sind von Hall, die für Sb und Bi von Zahn, und die übrigen von Unwin, der alle vier Effekte mit denselben Metallstücken gemessen hat.

Tabelle 1.

	Ag	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Co	Zn	Au	Sb	Bi
$\frac{R Q_i}{P S} \cdot 10^{-8}$	3,4	2,6	4,1	3,1	3,7	3,8	8,0	1,9	4,6	9,9	155

* A. Sommerfeld, l. c. S. 26.

** P. W. Bridgman, Phys. Rev. **24**, 644, 1924 und Proc. Nat. Acad. **15**, 768, 1929.

*** P. W. Bridgman, l. c.

Der numerische Wert von (9) ist $2{,}45 \cdot 10^8$. Die Übereinstimmung ist bemerkenswert und sicherlich innerhalb den experimentellen Fehlergrenzen, abgesehen von Bi und eventuell Sb. Nach der klassischen Theorie wird

$$\frac{RQ_i}{PS} = \frac{16}{7}\left(\frac{k}{e}\right)^2 = 1{,}70 \cdot 10^8.$$

Hier ist für R der isotherme Wert benutzt, bei adiabatisch gerechnetem R würde der Faktor 9/8 hinzutreten. Obwohl die Zahlen in der Tabelle scheinbar besser mit dem neuen theoretischen Resultat übereinstimmen, erlaubt die experimentelle Ungenauigkeit keinen solchen Unterschied festzustellen. Viel überzeugender ist die Tatsache, daß die neue Theorie die richtige Größenordnung für alle vier einzelnen Effekte wiedergibt, was nicht der Fall bei der klassischen Theorie war.

Moreau* hat die folgende, von der Erfahrung gut bestätigte Beziehung vorgeschlagen:

$$Q = \mu' R\sigma.$$

Hier soll (ohne nähere Definition) Q der Nernstkoeffizient und μ' der Koeffizient des Thomsoneffekts sein. Wir behaupten aber, daß diese Gleichung nur zufällig erfüllt ist, daß sie sich theoretisch nur begründen läßt, wenn man unter Q die Differenz zwischen der adiabatischen und isothermen Nernstkonstanten $(Q_a - Q_i)$ und unter μ' etwas anderes als das gemessene μ' versteht. Zum Beweis schreiben wir Gleichung (4a) mit Hilfe von (6):

$$Q_a = Q_i + \frac{m}{e}\frac{K_4'}{K_2}\sigma R. \tag{10}$$

Zunächst erinnern wir daran, daß, wenn ein Metall von einem Wärmestrom in der x-Richtung durchflossen ist, ein elektrisches Feld im Metall entsteht, welches proportional mit $\frac{\partial T}{dx}$ ist. Den Proportionalitätsfaktor nennen wir den Thomsonpotentialkoeffizienten; seinen Wert bekommt man ersichtlich aus (1a) mit $\mu = J_x = 0$ als:

$$\mu_P = \frac{m}{e}\frac{K_4'}{K_2}.$$

---

* G. Moreau, C. R. **130**, 120, 412, 562, 1900; vgl. auch W. Gerlach, l. c. Tabelle 26.

Mit dieser Definition von μ' läßt sich (10) schreiben:

$$Q_a - Q_i = \mu_P \sigma R \tag{10a}$$

womit die Behauptung bewiesen ist. Diese Gleichung hat eine unmittelbare physikalische Deutung. Sie besagt, daß der adiabatische Nernsteffekt erstens von einem isothermen (echten) Anteil herrührt und zweitens von einem Anteil, der nur von dem begleitenden Righi-Leduc-Temperaturgradienten vermöge des Thomsoneffektes *ohne* elektrischen Strom erzeugt wird. Daß der Moreausche Satz mit der Erfahrung gut stimmt, kommt daher, daß Q_a und Q_i von derselben Größenordnung sind (es gilt $Q_a = 2\,Q_i$), und daß auch zufällig der Thomsonpotentialkoeffizient wesentlich gleich dem gewöhnlich gemessenen (energetisch definierten) Thomsonkoeffizienten ist. Mit dem Unterschied zwischen den verschiedenen Thomsoneffekten und mit verwandten thermoelektrischen Erscheinungen in homogenen Metallen werden wir uns gleich näher beschäftigen.

§ 5. *Thermoelektrische Erscheinungen, insbesondere die Umkehrung des Thomsoneffektes.* Es gibt zahlreiche Versuche*, die als Ziel haben, die Umkehrung des Thomsoneffektes (Benedickseffekt) zu beweisen, ohne daß es immer klar gemacht wurde, was man unter Thomsoneffekt zu verstehen hat, wenn man von seiner Umkehrung spricht. Es ist vielleicht der Mühe wert, die verschiedenen möglichen thermoelektrischen Erscheinungen näher zu betrachten, die Definitionen der verschiedenen auftretenden Koeffizienten zu präzisieren und deutlich zu machen, welche experimentelle Bedingungen notwendig sind, bevor man die Ergebnisse eindeutig interpretieren kann.

Wir gehen von unseren Grundgleichungen (1) aus für den Fall, daß kein Magnetfeld vorhanden ist. Dann haben wir für den Strom J und für die Wärmeströmung W die Gleichungen:

$$J = \frac{4\pi e G}{3}\left(\frac{m}{h}\right)^3\left[\frac{e}{m}K_2 F - K_4'\frac{\partial T}{\partial x}\right], \tag{11a}$$

$$W = \frac{4\pi m G}{6}\left(\frac{m}{h}\right)^3\left[\frac{e}{m}K_6 F - K_8'\frac{\partial T}{\partial x}\right]. \tag{11b}$$

Hier sind die K dieselben Integrale wie früher, nur mit $H = 0$. Die Gleichungen (11a), (11b) sind von der Wahl der Statistik vollkommen unabhängig, nur die K hängen davon ab. Unter den vier Größen F, J, W, $\partial T/\partial x$ bestehen also zwei Gleichungen. Es bleiben zwei willkürlich, die erst durch die experimentelle Anordnung festgestellt werden müssen,

* Einen zusammenfassenden Artikel findet man bei C. Benedicks, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften VIII, 25, 1929.

bevor die zwei übrigen eindeutig bestimmt sind. Wir stellen die vier für uns in Betracht kommenden Möglichkeiten* in folgender Weise dar.

Experimentell festzustellen. *Folgerungen von Gl.* (11a, b)

I. J $$F = \frac{J}{\sigma}; \quad \sigma = \frac{4\pi e^2 G}{3m}\left(\frac{m}{h}\right)^3 K_2 \tag{12a}$$

$\frac{\partial T}{\partial x} = 0$ $$W = \frac{m}{2e}\frac{K_6}{K_2} J = \frac{m\sigma}{2e}\frac{K_6}{K_2} F \tag{12b}$$

II. J $$F = \frac{m}{e}\frac{K_8'}{K_6}\frac{\partial T}{\partial x} \tag{13a}$$

$W = 0$ $$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{m}{2e\varkappa}\frac{K_6}{K_2} J \tag{13b}$$

III. $\frac{\partial T}{\partial x}$ $$F = \frac{m}{e}\frac{K_4'}{K_2}\frac{\partial T}{\partial x} \tag{14a}$$

$J = 0$ $$W = -\varkappa\frac{\partial T}{\partial x}; \quad \varkappa = \frac{4\pi m G}{6}\left(\frac{m}{h}\right)^3\left[\frac{K_2 K_8' - K_6 K_4'}{K_2}\right] \tag{14b}$$

IV. $\frac{\partial T}{\partial x}$ $$J = -\frac{4\pi e G}{3}\left(\frac{m}{h}\right)^3 K_4'\frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{m\sigma}{e}\frac{K_4'}{K_2}\frac{\partial T}{\partial x} \tag{15a}$$

$F = 0$ $$W = -\frac{4\pi m G}{6}\left(\frac{m}{h}\right)^3 K_8'\frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{m^2\sigma}{2e^2}\frac{K_8'}{K_2}\frac{\partial T}{\partial x}. \tag{15b}$$

Die Fälle II und IV wurden, obwohl auch sie praktisch kaum zu realisieren sind, hier eingeführt, um die Umkehrung des Thomsoneffektes deuten zu können und der Symmetrie halber.

Fall I. Hier haben wir die experimentelle Anordnung, die man zur Bestimmung von σ gebraucht. Wir sehen aus (12b), daß ein mit J proportionaler Wärmestrom (abgesehen von der Joulesche Wärme) durch das Metall fließen muß, um $\partial T/\partial x = 0$ zu halten. Wir werden diesen Wärmestrom als *Thomsonwärmestrom* bezeichnen und dessen Koeffizienten μ_W definieren durch:

$$\mu_W = \left(\frac{W}{F}\right)_{\frac{\partial T}{\partial x}=0} = \frac{m\sigma}{2e}\frac{K_6}{K_2}. \tag{16}$$

Es ist zu bemerken, daß in diesem Falle, aber nur in diesem Falle, das äußere Feld gleich dem Felde innerhalb des Metalls ist.

---

* Von den unrealisierbaren Fällen, wo das Feld innerhalb des Metalls oder der Wärmestrom beliebig vorgeschrieben ist, sehen wir ab.

Fall II. Hier ist das äußere Feld (J/σ) nicht mehr gleich dem im Innern herrschenden Felde, wie aus (13a) und (13b) folgt. Vielmehr tritt ein mit dem inneren Felde proportionaler Temperaturgradient auf, den wir *Thomsontemperaturgradient* nennen, wir definieren seinen Koeffizienten μ_T durch:

$$\mu_T = \left(\frac{\frac{\partial T}{\partial x}}{F}\right)_{W=0} = \frac{e}{m}\frac{K_6}{K_8'}. \tag{17}$$

Fall III. Hier liegt die Anordnung vor, welche zur Bestimmung von $\varkappa$ dient. Auch in diesem Falle entsteht ein Feld im Innern, das von Null (d. h. vom äußeren Felde) verschieden ist und welches durch (14a) gegeben ist. Wir bezeichnen es als *Thomsonpotentialgradient* und definieren seinen Koeffizienten μ_P durch*:

$$\mu_P = \left(\frac{F}{\frac{\partial T}{\partial x}}\right)_{J=0} = \frac{m}{e}\frac{K_4'}{K_2}. \tag{18}$$

Fall IV. Hier müssen wir uns denken, daß ein elektrischer Strom fließt, welcher das durch das Temperaturgefälle erzeugte innere Feld genau kompensiert. Dieser Strom ist durch (15a) gegeben, und der begleitende Wärmestrom durch (15b). Wir können, um unsere Bezeichnungen zu vervollständigen, den hier betrachteten elektrischen Strom *Thomsonelektrizitätsstrom* nennen und seinen Koeffizienten μ_S durch

$$\mu_S = \left(\frac{J}{\frac{\partial T}{\partial x}}\right)_{F=0} = -\frac{m\sigma}{e}\frac{K_4'}{K_2} = -\mu_P\sigma \tag{19}$$

definieren.

Jetzt sind wir imstande, von einer Umkehrung des Thomsoneffektes eindeutig zu reden, und zwar im folgenden Sinn: wenn wir unter Thomsoneffekt das elektrische Feld verstehen, welches infolge eines Temperaturgefälles mit $J = 0$ zustande kommt (Fall III), dann ist die Umkehrung dieses Effektes dasjenige Temperaturgefälle, welches durch ein elektrisches Feld bei $W = 0$ verursacht wird (Fall II). Diese Auffassung des Thomson-

---

* Die Thermokraft zwischen zwei Metallen ist gleich

$$\left[\int \mu_P \frac{\partial T}{\partial x}\, dx\right]_1 - \left[\int \mu_P \frac{\partial T}{\partial x}\, dx\right]_2.$$

Dies gilt für die offene Kette. Wenn ein Strom fließt, muß man den Peltiereffekt berücksichtigen (vgl. A. Sommerfeld, l. c. S. 47).

effektes ist häufig in der Literatur zu finden*. In entsprechender Weise kann man sagen, daß Fall IV die Umkehrung von I ist. Es scheint nicht, daß in den Versuchen von Benedicks (l. c.) einer von diesen Fällen realisiert ist.

Was man mißt, ist aber keiner von den eingeführten Koeffizienten. Man mißt die pro Volumen- und Zeiteinheit auftretende Wärme (abgesehen von Joulescher Wärme und derjenigen, die mittels thermischer Leitung abgeführt wird), wenn *elektrischer und Wärmestrom* gleichzeitig fließen und nennt diese Energie die Thomsonsche Wärme (nicht zu verwechseln mit dem Thomsonwärmestrom in I). Bezeichnen wir mit Q_T die so definierte Energie, so ist der *Thomsonenergiekoeffizient* μ_E definiert durch:

$$-\mu_E = \frac{Q_T}{J\dfrac{\partial T}{\partial x}}. \tag{20}$$

Der elektronentheoretische Wert dieses Koeffizienten ist von Sommerfeld gegeben worden. Der Vollständigkeit halber werden wir das Resultat in unsere Bezeichnung umschreiben, um zu sehen, in welchem Zusammenhang dieser Koeffizient mit unseren früheren steht. Die pro Volumen- und Zeiteinheit erzeugte Energie ist JF und hängt im allgemeinen von $\partial T/\partial x$ ab. Davon ist ein Betrag $\partial W/\partial x$ durch Wärmeströmung weggeführt und es bleibt

$$E = JF - \frac{\partial W}{\partial x} \tag{20a}$$

als die zu einem Volumenelement pro Zeiteinheit hinzutretende Gesamtenergie. Wir schreiben Gleichung (11a) in der Gestalt

$$F = \frac{J}{\sigma} + \frac{m}{e}\frac{K_4'}{K_2}\frac{\partial T}{\partial x} \tag{21a}$$

und (11b) mit Hilfe von (21a) und der Definition der Wärmeleitfähigkeit (14b):

$$W = \frac{m}{2e}\frac{K_6}{K_2}J - \varkappa\frac{\partial T}{\partial x}. \tag{21b}$$

Aus diesen zwei Gleichungen folgt mit Rücksicht auf (20) und (20a):

$$\mu_E = \frac{m}{2e}\frac{d}{dT}\left(\frac{K_6}{K_2}\right) - \frac{m}{e}\frac{K_4'}{K_2}. \tag{22}$$

Durch Vergleich mit (16) und (18) erhalten wir:

$$\mu_E = \sigma\frac{d\mu_W}{dT} - \mu_P. \tag{23}$$

* Vgl. z. B. P. W. Bridgman, l. c.

Hieraus sehen wir, daß die Thomsonsche Energie aus zwei Anteilen besteht, erstens demjenigen der von der Änderung des inneren Feldes vermöge des Wärmestroms herrührt, und zweitens demjenigen, der aus der Änderung des Wärmestroms durch den elektrischen Strom entsteht. Man mißt den kombinierten Effekt dieser zwei Anteile.

Die Auswertung von (22) zeigt, daß das zweite Glied rechts einen absoluten Wert gleich der Hälfte von dem des Gesamtausdrucks hat, abgesehen von einem Glied, das nur von der Temperaturabhängigkeit der Anzahl der freien Elektronen abhängt. Auf diesen Zufall schieben wir die beobachtete Gültigkeit des Moreauschen Satzes.

Zweifellos würden viele scheinbare Widersprüche und viele Unklarheiten im Bereich von Thermoelektrizität wegfallen, wenn man die hier erwähnten Möglichkeiten und Unterschiede berücksichtigen würde.

Schlußbemerkungen. Die Widerstandsänderung eines Metalls im Magnetfelde bei *adiabatischer* Anordnung verschwindet für schwache Felder sowohl in *zweiter* als in erster Näherung, wie an anderem Orte bewiesen werden wird, bei *isothermischer* Anordnung verschwindet nur die *erste* Näherung*.

Die verfeinerten wellenmechanischen Rechnungen von Bloch** und Peierls*** haben deutlich gezeigt, daß die von uns benutzten Hilfsbegriffe (Anzahl von freien Elektronen n und freie Weglänge l) in der Wellenmechanik entbehrlich sind. Obwohl die wellenmechanische Darstellung prinzipielle Vorteile bietet, ist es bis jetzt nur möglich, durch sie grobe Abschätzungen von absoluten Werten zu gewinnen. Es ist zu vermuten, daß unsere Resultate (7), (8), (9), (10a) und (23), welche die Hilfsbegriffe n und l nicht mehr enthalten, ihre Gültigkeit auch in einer strengeren wellenmechanischen Rechnung behalten werden. Es bleibt noch zu bemerken, daß die Schwierigkeit mit dem Vorzeichen der galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte in unserer Darstellung bestehen bleibt. Für die Erklärung derselben, die die Wellenmechanik bietet, weisen wir auf die Arbeit von Peierls**** hin.

T. E. Stern† weist auf die Schwierigkeit hin, daß der von R. H. Fowler mittels Gleichgewichtsbetrachtungen berechnete Thomsonkoeffizient halb so groß wird als der von Sommerfeld. Der Grund da-

---

* A. Sommerfeld, l. c. S. 55—56.
** F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.
*** R. Peierls, Ann. d. Phys. (5) **4**, 121, 1930.
**** R. Peierls, ZS. f. Phys. **53**, 265, 1929.
† Proc. Roy. Soc. **126**, 570, 1930.

für ist, daß Fowler das zweite Glied in Gleichung (20a) nicht berücksichtigt hat, d. h. er rechnet μ_P und nicht μ_E. Wie oben bemerkt, gilt $\mu_E = 2\,\mu_P$, so daß der gefundene Unterschied zu erwarten ist.

Die Anregung zu dieser Arbeit ist durch einen Brief von Herrn H. Zahn an Herrn Prof. Sommerfeld erfolgt. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Sommerfeld meinen besten Dank aussprechen für viele wertvolle Ratschläge, und auch Herrn Dr. H. Bethe für viele anregende Diskussionen, insbesondere über die thermoelektrischen Fragen, sowie dem Massachusetts Institute of Technology dafür, daß es mir den Aufenthalt in Europa ermöglicht hat.

Über die Strukturen von Zellulosefasern des Holzes.

Von S. Pieńkowski in Warschau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juni. 1930).

Es wurde die Gleichrichtung der Cellulosekristallite im Holz auf röntgenographischem Wege untersucht. Man konnte feststellen, daß der Grad der Gleichrichtung von der Dicke der Jahresschicht und der Kompaktheit des Holzes abhängt. Im Zusammenhang damit wird als Deutungsmöglichkeit der Resultate die regelmäßige Orientierung der Cellulosekristallite in den Zellwandungen des Holzes angegeben.

Der Hauptbestandteil des Holzes, die Cellulose, ist vielfach mittels *X*-Strahlen untersucht worden. Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß Cellulosen verschiedener Herkunft eine Ansammlung von Kristalliten immer derselben, schon ziemlich genau erforschten Struktur darstellen.

Die Röntgenanalyse der natürlichen Faserstoffe hat ferner erwiesen, daß die Kristallite in der Cellulose teilweise gleich orientiert sind.

Die vorliegenden Untersuchungen über die Holzstruktur, welche vom Verfasser in letzter Zeit durchgeführt worden sind, haben interessante Resultate über den Grad dieser Gleichrichtung ergeben.

Die *X*-Strahlanalyse wirft Licht auf die Feinstruktur des Holzes. Während die Anatomie der Zellengewebe die Kenntnis der Anordnung der einzelnen Zellen im Holz ermöglicht, die schon zusammengesetzte Bestandteile der Faser sind, reicht die Röntgenanalyse viel tiefer, indem sie Aufklärung gibt über die Anordnung der Kristallite, deren unzählbare Menge sich in einer Zelle zusammensetzt.

Die Eigenschaften des Holzes müssen sowohl vom anatomischen Aufbau als auch von der Feinstruktur abhängen, ähnlich wie die Eigenschaften von Metalldrähten oder Walzblechen nicht nur vom Aufbau der Kristallite, sondern auch vom Grad ihrer Gleichrichtung abhängig sind.

In vorliegenden Untersuchungen wurden Holzschichten von 0,5 mm Dicke mit einem 0,5 bis 1 mm breitem Röntgenstrahlbündel von einer Cu-Antikathode durchstrahlt. Die *X*-Strahlen wurden entweder in einer Gasröhre oder in einer Coolidgelampe bei 60 kV Spannung und 15 bis 20 mA Stromstärke erzeugt. Mittels einer Ni-Folie von 0,02 mm Dicke als Filter wurden die *X*-Strahlen monochromatisiert, so daß tatsächlich wirksam nur die K_α-Strahlen des Kupfers waren.

Mit Rücksicht auf das kleine Streuungsvermögen der Cellulosefaser für diese Strahlen mußten zur Erhaltung genügend geschwärzter Platten Expositionszeiten bis zu 30 Stunden angewendet werden.

Anfänglich wurden zur Untersuchung so ausgeschnittene Holzschichten gebraucht, daß das Strahlenbündel entweder (*A*) in der Richtung des Baumstammradius oder (*B*) senkrecht zum Baumstammradius, oder endlich (*C*) parallel zur Baumachse verlief. Da jedoch im Falle *C* gleichmäßig geschwärzte Kreisringe auf den Debyeaufnahmen auftreten, die auf vollständig regellose Kristallverteilung schließen lassen und da die Fälle *A* und *B* keine Unterschiede aufweisen, so wurden weiterhin hauptsächlich in der Richtung des Baumradius durchstrahlte Holzplatten untersucht.

Der Grad der Gleichrichtung der Cellulosekristallite hängt vor allem von der Struktur des Zellengewebes selbst ab.

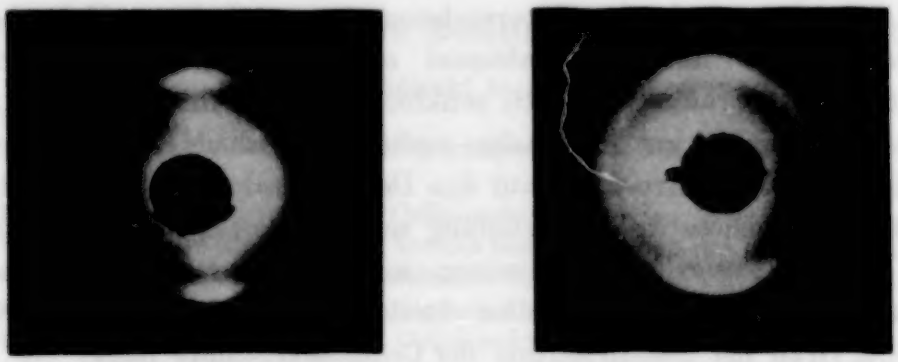
Um festzustellen, welchen Einfluß die Feuchtigkeit des Holzes auf den Grad der Gleichrichtung der Kristallite ausübt, wurde die zu untersuchende Platte in zwei Teile geteilt, von denen die eine erst nach zwei- und dann vierwöchiger Trocknung im warmen Luftstrom (60 bis 70° C) untersucht wurde. Bei Anwendung von verschieden lange getrockneten Platten zeigte sich, daß die erste Phase des Trocknungsprozesses eine kleine, aber deutliche Verminderung der Dispersion der bevorzugten Richtungen hervorruft, die weitere Trocknung jedoch keinen merkbaren Einfluß mehr hat. Diese Dispersionsveränderung beim Trocknungsprozeß läßt sich leicht erklären; die Deutung ist weiter unten angegeben.

Bei der Untersuchung verschiedener Holzproben wurden bedeutende Unterschiede im Grad der Gleichrichtung der Kristallite festgestellt. Diese Unterschiede sind nicht nur durch die Verschiedenheit der Holzgattungen bedingt, trotzdem der Grad der Gleichrichtung je nach der Holzgattung variieren kann und man in verschiedenen Holzarten nicht ganz identische Kristallitverteilung erhält. Dennoch kommt hier der Holzgattung keine entscheidende Rolle zu und sie zeichnet sich mit keiner charakteristischen Eigenschaft aus.

Holzplatten, die aus demselben Baumstamm aus Schichten von verschiedenem Alter (3 bis 42 Jahre) ausgeschnitten waren, haben ebenfalls keine charakteristischen Unterschiede in der Gleichrichtung der Kristallite aufgewiesen, nach denen man sie hätte klassifizieren können. Das Alter der Schicht hat keinen Einfluß auf den Dispersionsgrad.

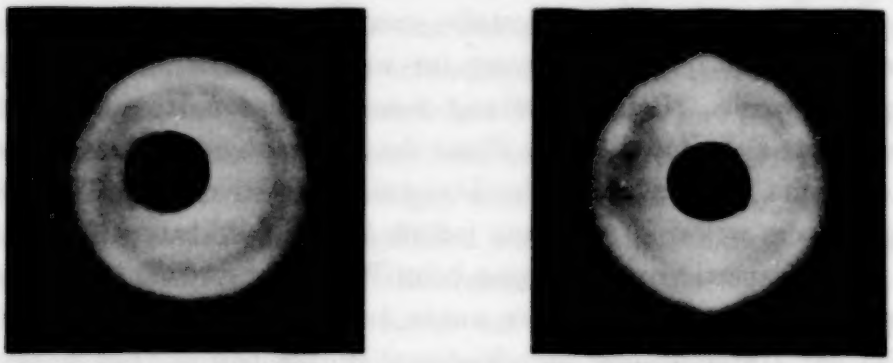
Bedeutende Unterschiede sind dagegen in Platten festgestellt worden, die aus derselben Jahresschicht an Stellen verschiedener Dicke ausgeschnitten waren. Fig. 1 zeigt Faserdiagramme von zwei Föhrenplatten, von denen

eine (*a*) aus den dünnen (0,7 mm) und die andere (*b*) aus dickeren (4 mm) Teilen derselben Jahresschicht gewonnen waren. Die dünneren Schichten



(a) 0,7 mm Jahresschichtdicke. (b) 4 mm Jahresschichtdicke.

Fig. 1. Föhrenholz.



1,5 mm Jahresschichtdicke. 4 mm Jahresschichtdicke.

Fig. 2. Ulmenholz.

0,8 mm Jahresschichtdicke. 4 mm Jahresschichtdicke.

Fig. 3. Eschenholz.

weisen kleinere Dispersion auf als die dickeren. Dasselbe wurde für Pappel- und Fichtenholz festgestellt.

Diese drei Holzarten gehören zu der Klasse von Bäumen, in der bei großem Jahreszuwachs die sogenannte dicke Zone auftritt, welches breite Zellen enthält und schwaches, wenig kompaktes Holz liefert. Diese Holzgattung ist um so mehr kompakt, je dünner die Jahresschicht ist, da dort flache und kleine Zellen überwiegen. In diesen hochwertigen, kompakten Schichten sind die Cellulosekristallite exakter gleichgerichtet.

Es gibt jedoch eine andere Holzgattung, deren Faserdiagramme aus Teilen verschiedener Dicke derselben Jahresschicht nicht den vorher beschriebenen Charakter aufweisen. Als typische Beispiele sind hier die Ulme und die Esche zu nennen. Fig. 2 und 3 stellen die entsprechenden Diagramme dar.

Aus den Photographien erkennt man einen bedeutenden Unterschied im Grad der Gleichrichtung der Kristallite in derselben Jahresschicht. Hier jedoch, im Gegensatz zum vorher besprochenen Falle des Föhren- und Fichtenholzes, weisen diejenigen Teile, die einem großen Jahreszuwachs entsprechen, genauere Gleichrichtung auf, als die dem kleinen Jahreszuwachs entsprechenden. Wie ein Vergleich der Fig. 1 und 2 zeigt, sind die Unterschiede in der Dispersion der paratropen Richtungen für diese Baumgattung viel größer als für die vorhergehende. Die Untersuchung einer ganzen Anzahl von Exemplaren dieser Holzgattung hat immer dasselbe Resultat ergeben.

Es ist also gewiß, daß der Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und dem Grad der Gleichrichtung der Kristallite ein allgemeiner ist.

Auch im Fall der zweiten Baumgruppe wird dieser Zusammenhang leicht verständlich, wenn man die anatomischen Eigenschaften dieser Baumgattung berücksichtigt. Hier nämlich weisen die dickeren Jahresschichten festeres, kompakteres Holz auf, während in den dünnen Schichten der Einfluß des Frühlingszuwachses mehr ausgeprägt ist; da dieser jedoch Holz mit vielen großen Zellen liefert, so sind diese Teile weniger kompakt. Deshalb weisen die Faserdiagramme der hochwertigen, kompakten Teile, mit denen man es in den dicken Schichten zu tun hat, exaktere Gleichrichtung auf als diejenigen der großzelligen Teile.

Zu demselben Resultat hat uns aber auch die Untersuchung der ersten Baumgruppe geführt. Trotzdem sich also gezeigt hat, daß der Zusammenhang zwischen der Jahresschichtdicke und dem Dispersionsgrad der bevorzugten Richtungen ein geradezu entgegengesetzter für Holzarten beider Kategorien ist, so weist dieses Resultat auf dieselbe allgemeine Eigenschaft hin; in den kompakteren Holzteilen ist die Dispersion der bevorzugten Richtungen der Cellulosekristallite viel kleiner.

Andererseits sei bemerkt, daß in diesen kompakteren Teilen die Zellen stark abgeflacht sind und kleines Volumen des Innenraumes haben, so daß der größte Teil der Zellwandungen parallel zur Stammachse verläuft. In weniger kompakten Holzteilen dagegen sind die Zellen mehr aufgebläht, der Innenraum nimmt größeres Volumen ein und infolgedessen ist ein kleinerer Teil der Zellwandungen parallel zur Baumachse.

Die obigen Resultate der Röntgenanalyse würden also dafür sprechen, daß der Grad der Gleichrichtung der Cellulosekristallite um so größer ist, je größer der Teil der parallel zur Stammachse verlaufenden Zellwandungen ist.

Für diesen Schluß scheint auch die oben erwähnte Verkleinerung der Dispersion der bevorzugten Richtungen beim Trocknungsprozeß zu sprechen.

Bekanntlich schrumpft das Holz beim Trocknen in der Richtung der Fasern sehr unmerklich, höchstens um einige Zehntel Prozent, in der Querrichtung dagegen bis zu zehn und mehr Prozent zusammen. Daraus folgt, daß die Dimensionsverkleinerung in der Querrichtung vielfach überwiegt gegenüber der Längenänderung, so daß also in getrocknetem Holz die Zellwandungen in höherem Grade parallel zur Stammachse werden; was mit exakterer, mittels X-Strahlen feststellbarer Gleichrichtung der Kristallite verbunden ist.

Diese Ergebnisse führen zu einem interessanten Schluß. Die regelmäßige Anordnung der Zellwandungen würde nicht genügen, die erhaltenen Faserdiagramme zu deuten, da ja die X-Strahlen durch die Kristallbestandteile der Zellwandungen und nicht durch letztere selbst gebeugt werden. Parallele Anordnung der Zellwandungen, in denen die Kristallitlagerung vollständig regellos wäre, könnte keine Diagramme mit Häufungsstellen der Schwärzung auf den Debyeringen ergeben. Daraus folgt, daß die Cellulosekristallite ein relativ zur Zellwandung regelmäßig gelagertes Gefüge bilden.

Die hier dargestellten Resultate der Röntgenanalyse sind im Einklang mit der längst bekannten Tatsache, daß die Festigkeit des Holzes um so größer ist, je kompakter die betreffende Holzgattung ist.

Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Zusammenfassung.

1. Es wurden große Unterschiede im Dispersionsgrad der Cellulosekristallite bei Baumteilen verschiedener Dicke derselben Jahresschicht festgestellt.

2. Im Einklang mit der anatomischen Struktur tritt exaktere Gleichrichtung auf.

a) bei Ulmen- und Eschenholz in den dickeren Teilen derselben Jahresschicht.

b) bei Föhren-, Fichten- und Pappelholz dagegen in den dünneren Teilen.

3. Der Trocknungsprozeß des Holzes verkleinert im schwachen Grade die Dispersion.

4. Der Grad der Gleichrichtung der Kristallite ist größer, wenn das Holz kompakter ist, und hängt wahrscheinlich von der Größe des zur Baumachse parallelen Teiles der Zellwandungen ab. Dies weist darauf hin, daß die Cellulosekristallite ein relativ zur Zellwandung regelmäßig gelagertes Gefüge bilden.

Warschau, Institut der Experimentalphysik der Universität.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie.

I. Über die Dispersion des Quecksilberdampfes im Ultraviolett*.

Von **Rudolf Ladenburg** und **Günther Wolfsohn** in Berlin-Dahlem.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1930.)

Mit einem Jaminschen Interferometer aus Quarz wird die anomale Dispersion von gesättigtem Quecksilberdampf von bekanntem Druck und bekannter Temperatur in der Umgebung der Resonanzlinie 2537 untersucht. Die Oszillatorenstärke f, d. h. das Verhältnis $\mathfrak{N}/N$ der Zahl der Dispersionselektronen zur Gesamtzahl der Moleküle im Kubikzentimeter, wird in Abhängigkeit vom Dampfdruck im Bereich von 0,004 bis 200 mm gemessen. Zwischen 0,01 und 200 mm ergibt sich f konstant zu $0{,}0255 \pm 0{,}0005$. Unterhalb 0,01 mm ergeben die Messungen ein geringes Ansteigen des f-Wertes, das noch nicht erklärt werden kann. Aus den Messungen läßt sich, der Dampfdruckkurve $p = p(T)$ des Gesamtdruckes entsprechend, eine Kurve $\mathfrak{p} = \mathfrak{p}(T)$ ableiten, wobei $f^{-1} \cdot \mathfrak{p}$ den Partialdruck der Atome im Dampf darstellt. Wegen der Konstanz von f oberhalb 0,01 mm unterscheiden sich dort entsprechende Werte der Funktionen $p(T)$ und $\mathfrak{p}(T)$ nur um einen konstanten Faktor, und die Verdampfungswärme der Atome stimmt innerhalb eines Prozents mit derjenigen des gesamten Dampfes überein. Der Parialdruck der Moleküle im Dampf kann daher zwischen 0,01 und 200 mm Druck höchstens wenige Prozent ausmachen.

1. Ziel der Arbeit und Untersuchungsmethoden. Nach der heutigen Dispersionstheorie ist die Dispersion einatomiger Gase und Dämpfe quantitativ berechenbar, wenn die Eigenfrequenzen ν_0 — die Absorptionsstellen — und die zugehörigen f_0-Werte bekannt sind, das sind die Zahlen der den Frequenzen ν_0 entsprechenden Dispersionselektronen pro Atom. Tatsächlich sind zwar meist die ν_0-, aber nur in wenigen Fällen die f_0-Werte bekannt. Man hat daher bisher umgekehrt die f_0-Werte aus Dispersionsmessungen berechnet, indem man mit möglichst wenigen ν_0-Werten, also möglichst wenigen Gliedern in der Dispersionsformel auszukommen suchte**.

---

* Ein vorläufiger Bericht über diese Untersuchungen wurde am 16. Februar 1929 auf dem Gautag des Gauvereins Niedersachsen (in Göttingen) vorgetragen und in den Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math.-phys. Klasse, 1929, S. 1, veröffentlicht.

** Vgl. R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwissensch. **11**, 584, 1923; K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **76**, 71, 1925 usw.

Dies Verfahren ist aber nur als ein vorläufiges anzusehen. Die Aufgabe, zu deren Lösung die vorliegende Arbeit einen ersten Beitrag liefern soll, ist, die Dispersion einatomiger Gase und Dämpfe unter wohldefinierten Bedingungen von Druck und Temperatur in einem möglichst großen Druckintervall bis in die Nähe der Absorptionsstellen zu messen. Auf diese Weise kann man die verschiedenen f_0-Werte einzeln bestimmen und nun versuchen, die Dispersion gemäß der vorliegenden Theorie zu berechnen. Der Vergleich der theoretischen mit den experimentell gefundenen Werten erlaubt eine scharfe Prüfung der Theorie.

Da die Absorptionsstellen ν_0 der meisten Gase und Dämpfe im Ultraviolett liegen, wurde schon vor längerer Zeit auf Veranlassung und nach den Angaben des einen von uns (Ladenburg) bei der Firma Steeg & Reuter ein Jaminscher Interferentialrefraktor mit guten planparallelen Quarzplatten und bei der Firma Schmidt & Haensch ein Quarzspektrograph großer Dispersion gebaut; mit diesen Apparaten sind auch geringe Beträge anomaler Dispersion in der Umgebung der Absorptionsstellen im Ultraviolett exakt meßbar. Allerdings zeigte sich im Verlauf der Untersuchung, daß unterhalb 2200 Å die dicken Quarzplatten des Jamin allzu stark absorbieren; daher wird zurzeit ein Interferentialrefraktor mit Flußspatplatten hergestellt, aus dessen Strahlengang eventuell die Luft entfernt und durch andere Gase ersetzt werden soll, die auch im kurzwelligen Ultraviolett durchlässig sind.

Wir berichten in dieser ersten Mitteilung über unsere Versuche an gesättigtem Hg-Dampf in einem großen Temperatur- und Druckintervall, und zwar zunächst über die Messung der anomalen Dispersion in der Umgebung der Linie 2537 und die Bestimmung des zugehörigen f-Wertes. Die anomale Dispersion (a. D.) in der Nähe der Linie 2537 ist bereits vor längerer Zeit von Wood* nach der Methode von Puccianti und in neuerer Zeit von Klingaman** mit einem Rayleighschen Interferometer beobachtet und gemessen worden. Allerdings waren die erhaltenen Aufnahmen nicht scharf genug, um exakte Messungen zu ermöglichen. In dem von diesen Beobachtern untersuchten kleinen Druckintervall von 0,001 bis 0,1 mm erwies sich $n-1$ nicht dem Druck proportional, sondern stieg mit wachsendem Druck erheblich langsamer als dieser. Diese merkwürdige Beobachtung nachzuprüfen, war eine der Aufgaben der vorliegenden Arbeit. Wie schon an dieser Stelle bemerkt sein möge, erwies sich die genannte Beobachtung nicht als reell (vgl. § 4).

* R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **18**, 249, 1909; **25**, 433, 1913.
** F. E. Klingaman, Phys. Rev. (2) **28**, 665, 1926.

Als Untersuchungsmethode haben wir die von Puccianti zuerst angegebene Methode der horizontalen Interferenzstreifen benutzt, die durch Kreuzung des oben genannten Jaminapparates mit Quarzplatten und des Quarzspektrographen großer Dispersion erzeugt wurden. In den einen Strahl zwischen den Jaminplatten wurde ein mit angeblasenen planparallelen Quarzplatten verschlossenes, gut evakuiertes und mit etwas Hg beschicktes Quarzrohr von 20 mm Durchmesser, in den anderen Strahl ein gleiches, aber von Hg vollkommen freies Rohr eingesetzt. Durch Einschalten dünner, planparalleler Platten aus kristallinem Quarz in den Lichtstrahl, der nicht das Hg durchsetzte, wurden in der von Roschdestwensky angegebenen, bekannten Weise in den Gebieten a. D. beiderseits der Absorptionslinien die sogenannten „Haken" erzeugt, deren Abstand bekanntlich den Betrag der a. D. und die Zahl $\mathfrak{N}$ der Dispersionselektronen in einfacher Weise zu messen erlaubt*.

2. Berechnung des f-Wertes der Linie 2537 aus den Messungen. Die Theorie der Hakenmethode ist von Roschdestwensky* ausführlich entwickelt worden. Hier sind noch einige Ergänzungen notwendig, da wir die Dispersion des Hg-Dampfes bis zu so hohen Dampfdrucken untersucht haben, daß die Hakenabstände in der Nähe der Linie 2537 auch durch die weit entfernten Absorptionslinien bei 1850 usw. beeinflußt werden.

Es seien $n-1$ und d Brechungsvermögen und Dicke der Hg-Schicht, $\nu-1$ und δ Brechungsvermögen und Dicke der Kompensatorplatte. Dann lautet die Gleichung des spektral zerlegten Interferenzstreifens von der Ordnung k in einem Koordinatensystem, in der der Nullstreifen bei Abwesenheit von Hg-Dampf und Kompensatorplatte Abszisse ist, die Wellenlänge als Abszissenmaßstab aufgetragen und der Ordinatenmaßstab passend gewählt wird,

$$y-(n-1)\,d+(\nu-1)\,\delta = k\lambda. \tag{1}$$

Die Haken liegen an den Stellen $\lambda = \Lambda$, wo $dy/d\lambda$ verschwindet. Setzt man $\left(\frac{dn}{d\lambda}\right)_{\lambda=\Lambda} = n'(\Lambda)$ usw., so erhält man

$$\left.\begin{aligned} -n'(\Lambda)\,d &= k-\nu'(\Lambda)\,\delta = K,\\ n'(\Lambda) &= -\frac{K}{d}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Die Dispersion von Hg-Dampf läßt sich durch eine Dispersionsformel mit drei Eigenfrequenzen darstellen**, von denen die erste bei $\lambda_1 = 2537\,\text{Å}$ ($^1S_0 - {}^3P_1$), die zweite bei $\lambda_2 = 1850\,\text{Å}$ ($^1S_0 - {}^1P_1$) liegt, die dritte, die die höheren Glieder

* D. Roschdestwensky, Ann. d. Phys. **39**, 307, 1912; Trans. Opt. Inst. Leningrad **2**, Nr. 13, 1921; siehe auch H. Kopfermann und R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 26, 1928.

** Dies wird in den folgenden Arbeiten über die Dispersion des Hg-Dampfes näher dargelegt werden.

der Hauptserie und das anschließende Kontinuum zusammenfaßt, etwa an der Seriengrenze bei $\lambda = 1190\,\text{Å}$. Man hat also zu setzen

$$n-1 = \frac{\varepsilon^2 N}{2\pi m c^2} \sum_{s=1,2,3} \frac{\lambda^2 \lambda_s^2 f_s}{\lambda^2 - \lambda_s^2} = \frac{\varepsilon^2 N}{2\pi m c^2} \sum \varphi_s. \tag{3}$$

Hierin ist N die Zahl der Hg-Atome pro Kubikzentimeter, und f_s sind die Faktoren, die die „Stärke" und Intensität der verschiedenen Eigenfrequenzen $\nu_s = c/\lambda_s$ kennzeichnen und mit den zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten in bekannter Weise zusammenhängen*. Das Produkt $N \cdot f_s$ ist nichts anderes als die Zahl $\mathfrak{N}_s$ der zur Frequenz ν_s gehörenden Oszillatoren der klassischen Theorie. Im allgemeinen wird durch die Hakenmethode die Bestimmung eines einzelnen f_s dadurch ermöglicht, daß die Messung in unmittelbarer Nachbarschaft der Linie λ_s erfolgt und in (3) nur der zugehörige Summand φ_s berücksichtigt zu werden braucht. Dies ist in der vorliegenden Arbeit nicht durchgehend der Fall. Zur Bestimmung von f_1 (zu $\lambda_1 = 2537\,\text{Å}$ gehörig) bei hohen Drucken muß wenigstens φ_2 noch berücksichtigt werden. Dies liegt erstens an dem großen Abstand der gemessenen Haken voneinander, zweitens an der Kleinheit von f_1 gegenüber f_2. Unter diesen Bedingungen kann auch bei der Bestimmung von k aus (1) $(n-1)\,d$ nicht gegen $(\nu-1)\,\delta$ vernachlässigt werden, wie es sonst üblich ist. Wir unterscheiden also zwei Fälle.

1. Für niedrige Drucke setzen wir

$$\left.\begin{aligned} \varphi_2 = \varphi_3 = 0, \quad \varphi_1 = \frac{\lambda^2 \lambda_1^2 f_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} \sim \frac{\lambda_1^3 f_1}{2(\lambda - \lambda_1)}, \\ n-1 = \frac{\varepsilon^2 N}{4\pi m c^2} \frac{\lambda_1^3 f_1}{\lambda - \lambda_1}. \end{aligned}\right\} \tag{4 a}$$

Durch Einsetzen in (2) ergibt sich dann

$$f_1 = \frac{\pi m c^2}{\varepsilon^2 \lambda_1^3 N} \cdot \frac{K}{d} A^2. \tag{5 a}$$

Hierin bedeutet $A = 2(\Delta - \lambda_1)$ den Abstand der symmetrisch zu λ_1 gelegenen Haken voneinander; A wird durch die Messung bestimmt. K kann durch Ausmessung des Wellenlängenabstandes $\Delta\lambda$ einer Anzahl Δk von Interferenzstreifen in der Umgebung von λ_1 bestimmt werden**. Denn unter Vernachlässigung von $(n-1)\,d$ gegen $(\nu-1)\,\delta$ ergibt sich aus (1) unmittelbar

$$K = -\lambda_1 \frac{\Delta k}{\Delta \lambda}.$$

Diese Messung wird ohne Hg-Dampf im Strahlengang, also bei kalten Interferenzröhren vorgenommen. Ebenso genau und in Übereinstimmung damit erhält man K nach Formel (1) und (2) durch Ausmessung der Dicke δ der Kompensatorplatte und mit Hilfe der bekannten Dispersionskonstanten des verwendeten Plattenmaterials (Quarz).

2. Für hohe Drucke oberhalb 100 mm setzen wir nur $\varphi_3 = 0$ und finden

$$n-1 = \frac{\varepsilon^2 N}{2\pi m c^2} \left(\frac{\lambda_1^3 f_1}{2(\lambda - \lambda_1)} + \varphi_2 \right). \tag{4 b}$$

---

* R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921; R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwissensch. **11**, 596, 1923.

** Vgl. D. Roschdestwensky, a. a. O.; siehe auch A. Filippow und W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **56**, 458, 1929.

Druch Einsetzen in (2) wird

$$f_1 = \frac{A^2}{4\lambda_1^2}\left\{\frac{4\pi m c^2}{e^2 N}\frac{K}{d} + \varphi_2'(\lambda_1)\right\} \qquad (5\,b)$$

mit

$$\varphi_2'(\lambda_1) = \left(\frac{d\varphi_2}{d\lambda}\right)_{\lambda=\lambda_1}.$$

Hierbei ist φ_2' in dem betreffenden Spektralgebiet als konstant angenommen. Man berechnet zunächst k aus (1) unter Berücksichtigung der Refraktion des Hg-Dampfes $n-1$, deren Wert aus den Meßergebnissen der folgenden Mitteilung mit einer für den vorliegenden Zweck hinreichenden Genauigkeit zu

$$14{,}2\,.\,10^{-4}\,.\,\frac{p}{760}\,.\,\frac{273}{T} = 5{,}10\,.\,10^{-4}\,.\,\frac{p}{T}$$

extrapoliert werden kann, da es sich nur um eine Korrektion von einigen Prozent handelt. Hierauf ergibt sich K aus (2). Schließlich wird zur Berechnung von f_1 in (5b) auch $\varphi_2'(\lambda_1)$ aus den Dispersionsmessungen der folgenden Mitteilung entnommen. Der Einfluß von $\varphi_2'(\lambda_1)$ in (5b) beträgt bei den höchsten Drucken, die angewendet wurden (200 mm), etwa 4,5%.

Die zur Berechnung von N notwendigen Dampfdrucke sind den Tabellen von Smith und Menzies* entnommen worden. Die dort angegebene Formel ist mit Hilfe von Messungen im Temperaturbereich von 250 bis 450° berechnet worden. Der größte Teil der hier benutzten Werte des Hg-Dampfdruckes ist also durch Extrapolation gewonnen**.

3. Einzelheiten der Anordnung. Ausführung der Versuche. Die beiden Platten des verwendeten Jaminschen Interferometers aus kristallinem Quarz sind 3 cm dick, die spiegelnden Flächen haben eine Größe von $2{,}5 \times 7$ cm². Je eine Fläche der beiden Platten ist mit einem Quecksilberspiegel belegt, der bis ins Schumanngebiet gute Reflexion liefert. Trotzdem ist die Anwendung des Interferometers, wie schon erwähnt, auf Wellenlängenbereiche oberhalb 2200 beschränkt, da kürzerwellige Strahlen auf dem 7 cm langen Wege durch die Quarzplatten fast völlig absorbiert werden. Die Platten sind auf einer optischen Bank montiert und durch Triebe in zwei zueinander senkrechten Richtungen justierbar, so daß sie leicht zueinander parallel gestellt werden können***. Der Abstand der interferierenden Bündel beträgt 23 mm.

Da es uns darauf ankam, die Dispersion des gesättigten Hg-Dampfes in einem möglichst großen Druckintervall zu untersuchen, mußten die zur Messung der Dispersion erforderlichen, gut planparallel geschliffenen Verschlußplatten aus amorphem Quarz mit den Quarzröhren von 20 mm

* A. Smith und A. W. C. Menzies, Ann. d. Phys. (4) **33**, 971, 1910; Landolt-Börnstein, Tabellen, II, S. 1335.

** Bezüglich anderweitiger Dampfdruckmessungen des Hg vgl. Ziffer 5.

*** Abbildung dieses Instrumentes vgl. Handb. d. Experimentalphysik **18**, Art. Laue, S. 246.

lichter Weite verschmolzen werden, ohne daß die für gute Interferenzstreifen erforderliche Planparallelität geschädigt wurde. Dies wurde von der Firma Heraeus gemäß unseren Wünschen ausgeführt und erlaubte, das ganze Rohr innerhalb eines großen Ofens auf hohe Temperatur zu erhitzen. Allerdings mußten wegen störender Reflexionen an den Rohrwänden und wegen Fehlern an den Platten diese bis auf einen inneren Teil von 9 mm Durchmesser abgeblendet werden.

Vor dem Einsetzen der Rohre in den Strahlengang wurden an beide Rohre etwas seitlich von der Mitte Ansatzrohre angeschmolzen und diese unmittelbar an der Ansatzstelle rechtwinklig umgebogen. Das eine der beiden Interferenzrohre wurde unter Ausschluß von Hg-Dampf im Hochvakuum sorgfältig aus-

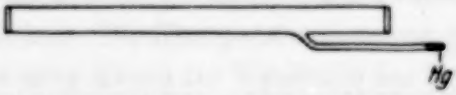


Fig. 1. Dispersionsrohr mit aufgeschmolzenen Quarzplatten (Hg = Quecksilbertropfen).

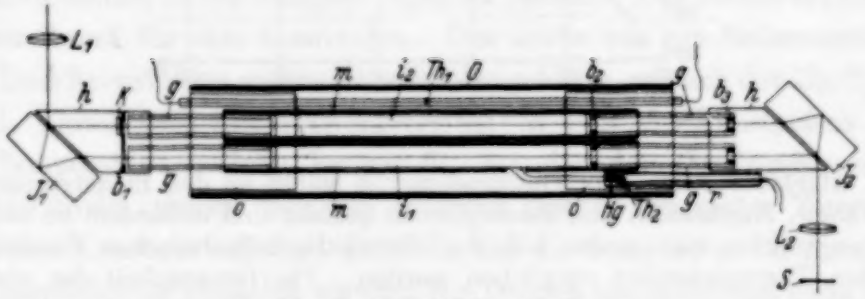


Fig. 2. Versuchsanordnung.
J_1, J_2 = Jaminplatten, i_1, i_2 = Interferenzrohre, O, o = elektrische Öfen, Th_1, Th_2 = Thermoelemente, Hg = Quecksilbertropfen, b_1, b_2, b_3 = Blenden, L_1, L_2 = Quarzflußspatachromate, K = Kompensatorplatte. Weitere Erläuterungen im Text.

geheizt, in das andere wurde nach dem Ausheizen etwa 1 cm³ reines Hg hineindestilliert. Hierauf wurde das Ansatzrohr so abgeschmolzen, daß es noch 5 cm über die Verschlußplatte hinausragte (Fig. 1).

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 dargestellt. Die Jaminplatten J_1, J_2 waren 80 cm voneinander entfernt. Die beiden Interferenzrohre (i_1 und i_2) von 40 cm Länge wurden ganz in 50 cm lange Messingrohre (m) hineingesteckt, die seitliche Schlitze für die Ansatzrohre besaßen. Schließlich wurden sie durch Glasrohre (g), die beiderseits in die Messingrohre hineinpaßten, auf eine Gesamtlänge von 70 cm gebracht. Durch Anbringung der Messinghülsen h, welche die Enden der Rohre umfaßten, bis unmittelbar an die Jaminplatten heranführten und Öffnungen nur für den Durchgang der Lichtbündel besaßen, wurden die Interferenzstreifen gegen Luftströmungen unempfindlich. Die eine der beiden Hülsen diente außerdem als Halter der Kompensatorplatten K. Die Rohre ruhten in ringförmigen Trägern, die in Reitern auf der optischen Bank befestigt waren. Zur Heizung diente ein runder elektrischer Ofen O von 60 cm Länge und einem Durchmesser von 7 cm. Zur Vermeidung allzu starken Temperaturabfalls an den

Enden wurden zwei 10 cm lange Zusatzöfen (o) in die Enden hineingeschoben und getrennt vom Hauptofen geheizt. Hierdurch wurde eine Temperaturverteilung erzielt, wie sie in Fig. 3 wiedergegeben ist. In der Mitte war der Ofen um einige Grad kühler als an seinen heißesten Stellen, die in der Nähe der Verschlußplatten lagen. Längs der Interferenzrohre (von -20 bis $+20$ cm in Fig. 3) herrschte eine hinreichend konstante Temperatur (die Unterschiede betrugen etwa $\pm 0{,}4\%$ der Temperatur). Dagegen war der Abfall nach den Enden innerhalb der äußersten 10 cm beträchtlich. In dem Gebiet dieses Abfalls befand sich der Quecksilbertropfen (Hg, Fig. 2), so daß mit Sicherheit angenommen werden konnte, daß er an der kältesten Stelle des Rohres lag. Der Tropfen wurde außerdem durch ein Messingrohr (r), das das Ende des Ansatzrohres umfaßte und etwas aus dem Ofen herausragte, noch weiter abgekühlt. Die Temperaturmessung wurde mit zwei Silber-Konstantan-Thermoelementen vorgenommen, von denen das eine (Th_1) in der Mitte des Ofens lag und zur Messung der Temperaturverteilung im Ofen in einem Glasrohr hin und her geschoben werden konnte, das andere (Th_2) unmittelbar am Hg-Tropfen an das Ansatzrohr

Fig. 3. Temperaturverteilung im elektrischen Ofen.

von i_1 angekittet war. Die Thermoelemente waren an den Siedetemperaturen von Wasser, Naphthalin und Benzophenon geeicht und außerdem an mehreren Zwischenpunkten mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Thermoelement verglichen worden. Die Genauigkeit der absoluten Temperaturmessung betrug etwa $2\,‰$; die Empfindlichkeit der elektrischen Meßvorrichtung gestattete Temperaturschwankungen von einem Hundertstel Grad festzustellen. Die Temperatur des Hg-Tropfens bestimmt den Dampfdruck und muß deshalb besonders exakt gemessen werden. $1°$ Temperaturdifferenz bewirkt im untersuchten Gebiet eine Druckdifferenz von 2 bis $8\,\%$.

Nach Durchführung der unten beschriebenen Versuche mit dieser ersten Anordnung stellte es sich als notwendig heraus, die Temperatur des Hg-Tropfens getrennt von der Temperatur des Dampfes regulieren zu können; vor allem, weil es nur so möglich ist, eine absolute Messung der Dispersion vorzunehmen (vgl. die folgende Arbeit II). Zu diesem Zwecke wurden die Interferenzrohre auf 25 cm Länge verkürzt und der Hg-Tropfen am Ende eines 6 mm weiten, 10 cm langen Ansatzrohres untergebracht, das in der Mitte des einen Interferenzrohres senkrecht zu diesem angeblasen wurde. An die Stelle des Ofens O trat ein anderer von rechteckigem Querschnitt mit abnehmbarem Deckel, um die Einführung des Interferenzrohres zu ermöglichen. Das Ansatzrohr ragte aus einer seitlichen Öffnung dieses Ofens heraus und wurde durch einen besonderen elektrischen

Ofen getrennt vom Hauptofen geheizt. Der Hauptofen, aus Eisen, war ebenso wie der zugehörige Deckel doppelwandig, dick mit Asbest umkleidet und 60 cm lang. Zwischen den beiden Wänden befanden sich ringsherum zwölf Heizwicklungen, davon vier im Deckel, nämlich auf Schamottestäbe von 1 cm Durchmesser gewickelte Spulen aus Chromnickeldraht. Der seitliche Ansatzofen bestand aus zwei Teilen, von denen der eine fest mit dem Hauptofen verbunden war, der zweite abgenommen und durch eine Wasserkühlung ersetzt werden konnte. Durch diese Einrichtung war es möglich, das Quecksilber in kurzer Zeit im Ansatzrohr vollständig zu kondensieren, ohne den Hauptofen abzukühlen. Hierdurch wurden Temperaturänderungen der Interferenzapparatur während der für die in der folgenden Arbeit II beschriebenen Dispersionsmessungen notwendigen Kondensation des Hg-Dampfes völlig vermieden. Die Temperaturmessung erfolgte mittels dreier Thermoelemente. Das erste diente zur Kontrolle der Temperatur des Hauptofens und konnte in diesem hin und her geschoben werden, um die Temperaturverteilung in der Längsrichtung zu messen. Das zweite erfüllte den gleichen Zweck für den Ansatzofen. Das dritte war am Seitenansatz des einen Interferenzrohres unmittelbar dort angekittet, wo sich der Hg-Tropfen befand. Durch getrennte Heizung der beiden Teile des Ansatzofens wurde eine Temperaturverteilung hergestellt, bei der der Hg-Tropfen an der kältesten Stelle, jedoch in einem größeren Gebiet konstanter Temperatur lag. Diese Konstanz entstand dadurch, daß die Temperatur im Ansatzofen vom Hauptofen her zunächst bis zum Hg-Tropfen hin abfiel und dann wieder anstieg, der Tropfen sich also in einem Minimum der Temperatur befand, wo sich diese nur sehr langsam änderte. Wurde das zweite Thermoelement im Ansatzofen in die Nähe des Hg-Tropfens gebracht, so zeigte es innerhalb weniger Hundertstelgrad die gleiche Temperatur wie das dritte. Hieraus konnte geschlossen werden, daß die Temperaturangabe der Thermoelemente 2 und 3 mit der wahren Temperatur des Hg-Tropfens in Übereinstimmung war. Mit dieser Apparatur sind die unter B angegebenen Kontrollmessungen der Tabelle 1 ausgeführt worden, und weiterhin der größte Teil der in der folgenden Arbeit II beschriebenen Absolutmessungen der Dispersion von Hg-Dampf.

Als Lichtquelle für das erforderliche Kontinuum im Ultraviolett diente ein sehr groß dimensioniertes Wasserstoffrohr* aus Supraxglas mit 6 mm weitem,

* Daß sich eine stark erregte Wasserstoffkapillare als Lichtquelle für ein Kontinuum im Ultraviolett besonders gut eignet, wurde bereits 1912 von dem einen von uns angegeben (siehe R. Ladenburg, Ann. d. Phys. **38**, 269, 1912). Aber erst E. Gehrcke und E. Lau (Ann. d. Phys. **76**, 673, 1925), Z. Bay und

30 cm langem, innen versilbertem Leuchtrohr und Aluminiumelektroden in Form unten offener Zylinder von 25 cm Länge und 4,5 cm Durchmesser. Das Rohr wurde in einen mit einem Holzkasten umgebenen Blechkasten eingebaut und befand sich während des Betriebes bis nahe an die Einschmelzungen der Elektroden unter Wasser. Es wurde mit Wechselstrom von 5000 Volt Spannung unter Vorschaltung von etwa 5000 Ohm bei einer Stromstärke von 600 mA betrieben und gab ein außerordentlich intensives ultraviolettes Kontinuum, das nur einige Sauerstofflinien und zeitweise die Hg-Linie 2537 als Verunreinigungen enthielt. Letztere erleichterte die Kontrolle der Symmetrie des Dispersionsverlaufs in der Umgebung dieser Linie. Die Intensität reichte aus, um mit Belichtungszeiten von 2 bis 3 Minuten durch die gesamte Interferenzapparatur bei einer Dispersion von ~ 5 Å/mm eine ausreichende Schwärzung der photographischen Platten zu erzeugen.

Der Quarzflußspatachromat L_1 ($f = 15$ cm) (s. Fig. 2) bildet das vordere Ende des Leuchtrohres in der Mitte zwischen den beiden Jaminplatten, der Quarzflußspatachromat L_2 ($f = 12$ cm) die Interferenzstreifen auf den Spalt (s) des Spektrographen ab. Die Blenden b_1 bis b_3 blenden die durch das Aufschmelzen unbrauchbar gewordenen Randpartien der Verschlußplatten ab und verhindern den Eintritt von Streulicht in den Spektrographen.

Der Spektrograph ist ein Zweiprismen-Quarzspektrograph von Schmidt und Haensch. Die Cornuprismen haben einen brechenden Winkel von 67°, Kollimator und Objektivlinse 60 cm Brennweite und ein Öffnungsverhältnis 1 : 10. Die Dispersion beträgt bei 2537 4,69 Å/mm, das Auflösungsvermögen 100000. Die Dispersion kann durch eine Negativlinse zwischen Objektiv und Kassette verdoppelt werden. Als Aufnahmeplatten dienten teils von der Agfa freundlicherweise kostenlos zur Verfügung gestellte Platten „für Sternaufnahmen", teils Hauffplatten „Ultrarapid". Beide Sorten besitzen hinreichend feines Korn bei hoher Empfindlichkeit.

Die photographischen Aufnahmen der Interferenzstreifen wurden längere Zeit, nachdem das thermische Gleichgewicht im Ofen hergestellt war, vorgenommen. Der Eintritt konstanter Temperatur war nach etwa 3 Stunden erreicht, während einer Aufnahme blieb die Temperatur innerhalb eines Zehntel Grades konstant. Auf einer Platte wurden stets mehrere Photogramme vereinigt, die bei gleicher Temperatur und mit verschiedenen Kompensatorplatten ausgeführt wurden. Als Kompensatorplatten kamen planparallele Quarzplatten zur Verwendung, die parallel zur Achse geschnitten waren. Die Dicke der verwendeten Platten wurde je nach der Dampfdichte und der Größe des Effekts variiert. Unterhalb 100° wurden Platten von 1 und 2 mm Dicke, zwischen 100 und 200° Platten von 2 und 4,4 mm, oberhalb 100° solche von 4,4 und 8,8 mm verwendet. Die genaue Ermittlung des durch die Platten hervorgerufenen Gangunterschiedes wurde für die dünnen Platten nach beiden in § 2 angegebenen Methoden durchgeführt; für die Platten von 4,4 und 8,8 mm kam nur die Dickenmessung in Frage, da die Streifen vom Spektrographen nicht mehr aufgelöst werden.

4. Kontrollversuche. Das Druckintervall von 0,004 mm (35° C) bis 200 mm (300° C) ist auf 65 Platten mit etwa 250 Einzelaufnahmen unter-

---

W. Steiner (ZS. f. Phys. **45**, 337, 1927) u. a. haben die Bedingungen zur Erregung des kontinuierlichen H-Spektrums genauer untersucht und damit eine praktisch äußerst nützliche Lichtquelle für Messungen im Ultraviolett geschaffen.

sucht, jeder Meßpunkt ist aus mehreren Aufnahmen und mit verschieden dicken Kompensatorplatten gewonnen worden. Besondere Sorgfalt wurde den Aufnahmen bei den niedrigsten Temperaturen zugewandt, da hier ein f-Wert gefunden wurde, welcher etwas größer war als im ganzen übrigen Temperaturbereich. Es wurde zunächst in der ersten Apparatur geprüft, ob die Anheizdauer wirklich ausreichend zur Herstellung des thermischen Gleichgewichts war, und diese deshalb bis auf 18 Stunden ausgedehnt. Es wurden ferner Aufnahmen gemacht, bei denen mittels eines mit Hg-Dampf gefüllten Absorptionsgefäßes aus dem eingestrahlten Kontinuum die Linie 2537 herausgeblendet war. Erwartungsgemäß konnten bei diesen Kontrollversuchen keine systematischen Änderungen der Ergebnisse festgestellt werden. Ein Teil der Aufnahmen in diesem Temperaturgebiet ist gemacht worden, nachdem der Hg-Tropfen viele Stunden etwa 100° kälter gehalten worden war als das Dispersionsrohr, so daß mit Sicherheit angenommen werden konnte, daß sich das gesamte Hg an der kältesten Stelle des Rohres befand. Als nach Abschluß der Versuche die Apparatur auseinandergenommen wurde, zeigte sich in der Tat, daß nur an dieser Stelle (am Ende des „Ansatzrohres", vgl. Fig. 1) Hg vorhanden war. Schließlich wurden Kontrollversuche mit der oben beschriebenen zweiten Apparatur ausgeführt, allerdings nur bis zu einem Druck von 0,009 mm herunter, da wegen der kürzeren Versuchsrohre bei noch tieferen Drucken die Meßgenauigkeit zu klein wurde (vgl. S. 628).

Es fragt sich noch, ob mangelndes Auflösungsvermögen die in diesem Temperaturgebiet schon sehr engen Haken weiter auseinandergezogen erscheinen läßt, als sie in Wirklichkeit sind. Da die Dispersion des Spektralapparates das theoretische Auflösungsvermögen nicht ausnutzt, wurden weitere Aufnahmen gemacht, bei denen durch Einschaltung einer Negativlinse (s. oben) die Dispersion verdoppelt war; auch hierbei änderte sich der f-Wert nicht.

Über den Einfluß der Spaltbreite ergibt eine Überschlagsrechnung, daß der nach Gleichung (5a) berechnete f-Wert mit dem Korrektionsglied $1 - h^2/A^2$ zu versehen ist, wobei h die Spaltbreite bedeutet. Bei den niedrigsten Drucken war der Hakenabstand A etwa 0,2 mm und $h = 0{,}02$ mm, also ist $h^2/A^2 \sim 10^{-2}$. Die Korrektur liegt daher innerhalb der Meßfehler in diesem Druckgebiet (5%).

5. Meßergebnisse und Folgerungen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Tabelle enthält die Temperatur des Hg-Tropfens (t_1) und diejenige des Dampfes (t_2), ferner den zu t_1 gehörigen Dampfdruck p und die aus p und t_2 berechnete Zahl N der

Moleküle pro cm³. Die beiden letzten Spalten enthalten die gemessene Anzahl $\mathfrak{N}$ der Oszillatoren/cm³ und die daraus resultierende Zahl $f = \mathfrak{N}/N$. Eine gewisse Unsicherheit in der Berechnung von N und f entsteht durch die nur unvollkommene Kenntnis des Dampfdruckes. Benutzt man statt der in der Tabelle verwendeten p-Werte nach Smith und Menzies die von Knudsen* angegebenen Drucke (unterhalb $t = 200°$ im wesentlichen übereinstimmend mit der Tabelle der Intern. Crit. Tab., Bd. 3, S. 206), so bekommt man zwar oberhalb 100° ($p > 0{,}28$ mm) nahezu dieselben f-Werte, wie sie in der Tabelle 1 angegeben sind, aber unterhalb 100° systematisch kleinere p- und entsprechend größere f-Werte, die bei den tiefsten Drucken ($p = 0{,}004$ mm) bis 8% größer sind als die in der Tabelle angegebenen. Neuere Dampfdruckmessungen und kritische Diskussionen des vorliegenden Beobachtungsmaterials** machen es jedoch wahrscheinlich, daß die Knudsenschen Messungen bei den tiefen Temperaturen etwas zu kleine Drucke ergeben haben. Wir haben daher die Werte von Smith und Menzies verwendet.

Aus der Tabelle 1 geht hervor, und daran ändert auch die Verwendung der Knudsenwerte nichts, daß in dem Druckgebiet von 0,01 bis 200 mm f bemerkenswert konstant ist. Eine Abweichung von dem Mittelwert

$$f = 0{,}0255 \pm 0{,}0005,$$

der die Fehlergrenze von etwa 2% überschreitet, ist nicht wahrzunehmen***. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem f-Wert, der sich aus Absorptionsmessungen ergibt. Sowohl die Messungen der Gesamtabsorption der durch Fremdgasdruck verbreiterten Linie****, wie neuere Messungen der Linienabsorption† führen zu übereinstimmenden Zahlen, wenigstens wenn bei den Messungen der Linienabsorption die Hyperfeinstruktur der Quecksilberlinie berücksichtigt wird. Wie dies zu geschehen hat, ist bei Kunze und bei Kopfermann und Tietze eingehend diskutiert.

---

* Ann. d. Phys. (4) **29**, 179, 1909. Knudsens Messungen umfassen nur den Temperaturbereich von 0 bis 50°. Jedoch hat er gezeigt, daß die aus seinen Messungen abgeleitete Dampfdruckformel $\lg p = 10{,}5724 - 0{,}847 \lg T - 3342{,}26$ auch die bei höheren Temperaturen von anderen Beobachtern gemessenen Drucke gut darstellt.

** D. H. Scott, Phil. Mag. (6) **47**, 32, 1924; A. C. Egerton, ebenda **39**, 1, 1920; F. E. Poindexter, Phys. Rev. **26**, 859, 1925; C. F. Hill, ebenda **20**, 259, 1922.

*** Bei Verwendung der Knudsenwerte erhält man als Mittel $f = 0{,}0258$.

**** Ch. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. (4) **71**, 204, 1923.

† P. Kunze, ebenda **85**, 1013, 1928; H. Kopfermann und W. Tietze, ZS. f. Phys. **56**, 604, 1929.

Tabelle 1. Meßergebnisse.

t_1	t_2	p	N	$\mathfrak{R}$	$f = \mathfrak{R}/N$
			Messungen mit Apparatur A.		
34,4°	36,8°	0,004 24	$1{,}329 \cdot 10^{14}$	$3{,}701 \cdot 10^{12}$	0,0278
35,0	38,4	0,004 44	1,388	3,921	0,0282
37,0	40,9	0,005 18	1,603	4,616	0,0288
37,4	41,7	0,005 34	1,649	4,691	0,0285
38,3	42,5	0,005 71	1,758	4,932	0,0280
43,5	48,9	0,008 42	2,541	7,442	0,0293
45,0	49,2	0,009 40	2,834	8,242	0,0291
45,7	51,2	0,009 88	2,961	8,254	0,0279
52,8	61,3	0,016 31	4,741	$1{,}321 \cdot 10^{13}$	0,0279
58,8	68,4	0,024 51	6,975	1,743	0,0250
59,7	69,1	0,025 98	7,378	1,943	0,0263
65,7	77,5	0,038 39	$1{,}064 \cdot 10^{15}$	2,723	0,0256
74,4	87,5	0,065 97	1,778	4,415	0,0248
101,7	116,2	0,306 9	7,662	$1{,}920 \cdot 10^{14}$	0,0251
102,0	116,5	0,310 0	7,734	1,968	0,0255
103,3	120,7	0,332 0	8,191	2,102	0,0257
104,9	122,6	0,360 4	8,852	2,265	0,0256
105,4	120,8	0,369 7	9,120	2,335	0,0256
134,0	158,7	1,430	$3{,}218 \cdot 10^{16}$	8,268	0,0257
134,6	153,0	1,469	3,352	8,440	0,0252
165,7	196,0	5,199	$1{,}077 \cdot 10^{17}$	$2{,}738 \cdot 10^{15}$	0,0254
172,5	194,6	6,692	1,391	3,542	0,0255
179,3	197,8	8,548	1,765	4,507	0,0256
187,4	211,7	11,33	2,270	5,757	0,0254
220,4	242,0	32,40	6,113	$1{,}589 \cdot 10^{16}$	0,0260
224,0	249,1	36,02	6,703	1,710	0,0255
247,6	271,0	69,56	$1{,}243 \cdot 10^{18}$	3,106	0,0250
289,5	308,7	194,6	3,250	8,263	0,0254
291,3	307,7	202,7	3,393	8,478	0,0250
			Messungen mit Apparatur B.		
44,8°	50,6°	0,009 26	$2{,}780 \cdot 10^{14}$	$7{,}645 \cdot 10^{12}$	0,0275
47,9	56,1	0,011 55	3,409	8,510	0,0250
49,0	56,0	0,012 52	3,699	$1{,}011 \cdot 10^{13}$	0,0273
53,4	62,4	0,017 00	4,924	1,199	0,0244
108,7	113,2	0,436 7	$1{,}099 \cdot 10^{16}$	$2{,}810 \cdot 10^{14}$	0,0256
141,1	152,8	1,962	4,477	$1{,}115 \cdot 10^{15}$	0,0249

Nimmt man an, daß die Hyperfeinstruktur durch Aufspaltung des unteren Zustandes j in j_s, des oberen Zustandes k in k_r Teilniveaus mit den statistischen Gewichten g_{js} bzw. g_{kr} zustande kommt, so mißt die Dispersionsmethode den Wert

$$f = \frac{1}{g_j} \sum_{rs} g_{js} f_{rs},$$

wobei die f_{rs} die f-Werte der Teilübergänge von einem j_s- nach einem k_r-Niveau bedeuten und g_j das statistische Gewicht des unteren Zustandes

ist. Da die Quecksilberlinie aus fünf Komponenten besteht*, sind fünf f_{rs}-Werte von Null verschieden. Dagegen wird durch die Methode der Linienabsorption der Mittelwert

$$\bar{f} = \frac{1}{g_j} \frac{\sum g_{js}^2 f_{rs}^2}{\sum g_{js} f_{rs}},$$

gemessen, für den Kopfermann und Tietze den Wert 0,00555 angeben. Das Fünffache dieses Wertes ist 0,028. Die nahe Übereinstimmung dieser Zahl mit dem von uns gefundenen Wert läßt darauf schließen, daß die Produkte $g_{js} f_{rs}$ für alle fünf nicht verschwindenden f_{rs} nahezu einander gleich sind. Dies ist in Übereinstimmung mit Messungen von Frl. Schrammen**, die für alle fünf Komponenten Intensitäten gleicher Größenordnung gemessen hat.

Während bis zu 0,02 mm herunter sich f als praktisch konstant ergeben hat, wurden bei noch tieferen Drucken — wenigstens mit der ersten Apparatur — etwas größere f-Werte gefunden, die bis zu $f = 0{,}029$ anstiegen. Auf den schärfsten Platten waren die Werte am kleinsten, aber nicht kleiner als 0,028. Die oben beschriebenen Kontrollversuche mit der ersten Apparatur A (s. S. 625) brachten keine Aufklärung. Eine Nachprüfung mit der zweiten Apparatur B dagegen lieferte im Druckgebiet 0,02 bis 0,009 mm*** f-Werte, die um 0,0258 innerhalb der hier etwas größeren Fehlergrenzen von 5% streuen (vgl. die Zahlen des 2. Teils der Tabelle 1), also mit den Ergebnissen bei höheren Drucken übereinstimmen. Da bei dieser Apparatur die Temperaturmessung des Hg-Tropfens mit noch größerer Genauigkeit vorgenommen werden konnte, als in der ersten Apparatur, liegt der Verdacht nahe, daß die bei den tiefsten Temperaturen mit der ersten Apparatur A gewonnenen Ergebnisse unzuverlässig sind. Andererseits haben wir an dieser Apparatur keine Ursache für fehlerhafte Temperaturmessung entdecken können. Es bleibt daher der Anstieg des f-Wertes unterhalb 0,009 mm Druck bestehen. Möglicherweise wird dieser Anstieg nur dadurch vorgetäuscht, daß die von uns benutzten Dampfdrucke in dem kristischen Gebiet etwas zu klein sind, was nach den neueren Arbeiten (vgl. Anmerkung **, S. 626) nicht unmöglich zu sein scheint. Eine andere mögliche

* R. W. Wood, Phil. Mag. **50**, 761, 1925; M. Schein, Ann. d. Phys. **85**, 257, 1928.

** Ann. d. Phys. **83**, 1161, 1927.

*** Wegen der geringeren Schichtdicke des Hg-Dampfes in der zweiten Apparatur ($l = 25$ statt 40 cm) konnten bei Drucken unterhalb 0,009 mm keine genügend genauen Messungen gemacht werden.

Deutung, auf die uns zuerst Herr Wigner aufmerksam machte, ist vielleicht die Adsorption von Hg-Atomen an den Verschlußplatten, falls diese adsorbierten Hg-Atome den Brechungsquotienten ähnlich beeinflussen, wie freie Dampfatome und falls bei den tiefen Temperaturen unter 50° C die Adsorption besonders groß ist. Beide Voraussetzungen sind wenig wahrscheinlich, doch wird der Einfluß adsorbierter Hg-Atome zurzeit noch untersucht.

Es bleibt noch die Assoziation von Hg-Atomen zu Molekülen zu diskutieren, eine Frage, auf die bereits Klingaman hinweist. Sowohl Wood* wie Klingaman* haben bei den niedrigen Drucken, bei denen sie arbeiteten, eine auf den ersten Blick ähnlich erscheinende Beobachtung wie wir gemacht: sie fanden nämlich, daß das Brechungsvermögen $n-1$ in unmittelbarer Umgebung der Linie 2537 nicht proportional dem Druck ist, sondern mit wachsendem Druck langsamer ansteigt als dieser. Jedoch würde aus den Angaben von Wood eine Abnahme des f-Wertes zwischen $p = 0{,}003$ und 0,02 mm von etwa 100% folgen; bei Klingaman hängt diese Abnahme auch noch vom Abstand von der Linie ab und nimmt mit diesem zu, und in 3 Å Abstand von der Linie ist sie von derselben Größenordnung wie bei Wood. Diese Variation von f sucht Klingaman durch die Assoziation von Atomen zu Molekülen zu deuten, sie ist aber nach unseren Messungen sicher nicht reell und scheint durch die ungenauere Meßmethode vorgetäuscht zu sein.

Was nun den möglichen Einfluß der Hg_2-Moleküle anbetrifft, so ist folgendes zu sagen: Schon bei einem Dampfdruck des Hg von 1,5 mm (t=135°C) machen sich Hg_2-Moleküle durch die unsymmetrische Verbreiterung der Linie 2537 nach Rot und bei etwas höherem Druck ($p = 5$ mm) durch die bei 2539,3 Å einsetzende, anscheinend kontinuierliche Absorption bemerkbar. Über den Prozentgehalt dieser Moleküle kann man aus der Stärke dieser Absorptionsbande an sich natürlich nichts aussagen. Irgendeine Einwirkung auf die von uns untersuchten Dispersionserscheinungen haben wir nicht nachweisen können. Weder zeigt sich in dem bisher untersuchten Druckgebiet bis 200 mm irgendeine Unsymmetrie der Haken beiderseits der Linie, obwohl der kurzwellige Haken ganz außerhalb, der langwellige dagegen mitten im Absorptionsgebiet liegt, das sich bei der höchsten angewandten Temperatur $t = 291°$ ($p = 201$ mm) von 2535,2 bis 2580 Å erstreckt, — noch zeigen sich oberhalb 0,01 mm merkliche Abweichungen von der

* A. a. O.

Proportionalität zwischen den aus dem Hakenabstand berechneten $\mathfrak{N}$- und den aus den Dampfdrucken berechneten N-Werten. Die Schwankungen des Quotienten $f = \mathfrak{N}/N$ zwischen $p = 0{,}01$ und $p = 200$ mm betragen, wie gesagt, nicht mehr als 2 %. Da der Druck aus den Messungen stets unter der Annahme der Einatomigkeit des Dampfes berechnet wird bzw. da bei unmittelbaren Messungen des Gesamtdruckes* p den Druck der Atome plus dem der Moleküle bedeutet, wären bei merklicher Assoziation der Atome zu Molekülen die reinen Dampfdrucke der Atome entsprechend kleiner als die zu unserer Berechnung von N verwendeten Druckwerte. Wir können daher schließen, daß sich das Verhältnis der etwa vorhandenen Hg_2-Moleküle zur Zahl der Atome in dem genannten Druckbereich nicht um mehrere Prozent ändert. Unsere später zu beschreibenden Versuche der normalen Dispersion erweitern diesen Schluß bis $p = 1600$ mm.

Wir können dieses Ergebnis noch etwas anders formulieren: Berechnet man** aus den von uns gefundenen $\mathfrak{N}$-Werten zwischen $t = 59^0$ C ($p = 0{,}025$ mm) und $t = 290{,}4^0$ C ($p = 202{,}7$ mm) einen „optischen Dampfdruck" $\mathfrak{p}$ nach der Gleichung

$$\mathfrak{p} = \frac{\mathfrak{N} \cdot 760\, T}{N_0 \cdot 273},$$

also nach derselben Beziehung, die zwischen Atomzahl N und Dampfdruck p der Atome besteht, so kann man eine optische Dampfdruckkurve nach der Formel

$$\lg \mathfrak{p} = -\frac{l'_0}{4{,}573}\frac{1}{T} + \frac{C_p - C_K}{R}\lg T + \mathfrak{C}$$

konstruieren. Für Hg ist der Faktor von $\lg T$,

$$\frac{C_p - C_K}{R} = -0{,}847\,***.$$

Man hat also aus der Gleichung

$$\lg (\mathfrak{p} \cdot T^{0{,}847}) = -\frac{l'_0}{4{,}573}\frac{1}{T} + \mathfrak{C}$$

---

* Die von uns benutzten Werte von Smith und Menzies sind Messungen des Gesamtdruckes.

** Vgl. R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.

*** H. Hertz, Wied. Ann. **17**, 193, 1882; M. Knudsen, Ann. d. Phys. (4) **29**, 179, 1909; **32**, 838, 1910.

die zwei Konstanten l_0' und $\mathfrak{C}$ zu berechnen. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate findet man so

$$\frac{l_0'}{4{,}573} = 3306{,}3,$$

also $l_0' = 15{,}1$ kcal

und $\mathfrak{C} = 8{,}892.$

Tabelle 2 zeigt die gute Übereinstimmung der auf diese Weise berechneten mit den beobachteten p-Werten.

Tabelle 2. Optische Dampfdruckkurve.

t	p (beob.)	p (ber.)†
59,3	0,000 648	0,000 648
65,7	0,000 983	0,000 988
74,4	0,001 64	0,001 70
102,3	0,007 95	0,008 07
105,2	0,009 34	0,009 31
134,3	0,036 9	0,036 9
165,7	0,132	0,135
172,5	0,171	0,170
179,3	0,219	0,217
187,4	0,288	0,288
222,2	0,880	0,862
247,6	1,74	1,75
290,4	5,01	4,97

† p berechnet nach der Gleichung: $\lg p = 8{,}892 - \frac{3306}{T} - 0{,}847 \lg T.$

Die Dampfdruckmessungen des Hg von Smith und Menzies ergeben*

$$l_0' = 15{,}1 \text{ kcal und } C = 10{,}499.$$

Die Differenz $\mathfrak{C} - C$ ist $= \lg f = \lg 0{,}025.$

Die Übereinstimmung des optisch gemessenen l_0'-Wertes mit dem der unmittelbaren Dampfdruckmessungen zeigt wiederum, daß, wenn Moleküle

* Um diesen Vergleich zu ermöglichen, ist es notwendig, an Stelle der von Smith und Menzies aufgestellten empirischen Dampfdruckformel eine neue zu berechnen, in der der Koeffizient von lg T bereits den theoretischen Wert 0,847 erhält. Es ergibt sich dann

$$\lg p = 10{,}499 - 3307{,}3/T - 0{,}847 \lg T.$$

Mit Hilfe dieser Formel, die allerdings das Beobachtungsmaterial von Smith und Menzies nicht so gut darstellt, wie die ganz empirische Formel, ergeben sich die oben angegebenen Zahlen. Bei Verwendung der Formel von Knudsen (vgl Anm. * S. 626) erhält man $l_0' = 15{,}3$ kcal, $C = 10{,}572$. Die Verdampfungswärme würde also um 1% von der aus unseren Messungen berechneten abweichen; doch möchten wir aus den oben angegebenen Gründen dem nach Smith und Menzies berechneten Wert der Verdampfungswärme etwas mehr Vertrauen schenken.

vorhanden sind, ihr Prozentgehalt bei $t = 60^0$ C sich von dem bei $t = 290^0$ C nicht um mehrere Prozent unterscheidet. Entweder ist mithin der Prozentgehalt der Moleküle im ganzen Intervall sehr klein oder die Dissoziationswärme der Moleküle ist praktisch gleich der Verdampfungswärme der Atome.

In diesem Falle findet man nach der Formel für das Dissoziationsgleichgewicht* z. B. bei 100° C und gesättigtem Dampf etwa 96% Moleküle. Bei dieser Berechnung sind die Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls $D_{Hg_2} = 15{,}2$ kcal, das Trägheitsmoment $J = 10^{-37}$ g cm^2 und die Schwingungsfrequenz des Moleküls im Normalzustand $1/\lambda_0 = 20$ cm^{-1} angenommen worden**.

Nun ist die Dissoziationswärme D_{Hg_2} wenigstens annähernd experimentell bestimmt worden, zunächst mehr schätzungsweise von Franck und Grotrian***, sodann genauer von Koernicke**** zu $1{,}4 \pm 0{,}3$ kcal, und zwar aus der Stärke der Bande 2540 Å bei verschiedenen Drucken und Temperaturen, indem die Stärke der Lichtabsorption als relatives Maß der Molekülzahl diente. Mit Benutzung dieses kleinen Wertes von D und den obigen Werten von J und $1/\lambda_0$ findet man bei 358° C ($p = 760$ mm) nur 0,2%, bei 100° C nur $2 \cdot 10^{-4}$% Moleküle. Dieser Betrag scheint sehr gering, ist aber mit unseren Messungen verträglich. Er entspricht auch den Dampfdichtemessungen von Nernst†, die bei 1950° auf ein Molekulargewicht von 203 führten. Andererseits hat Mrozowski†† 17 kcal für die Dissoziationswärme erhalten, und zwar durch sorgfältige photometrische Messungen der Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten des gesättigten Hg-Dampfes für die drei Wellenlängen 2144, 2573 und 2749. Dieser Wert, den der Verfasser noch durch andere nicht so genaue Methoden gestützt hat, ist mit unseren obigen Überlegungen nicht verträglich, da dann fast gar keine einzelnen Atome im Dampf vorhanden wären. Bei vorsichtigster Abschätzung unserer Meßgenauigkeit müssen wir auf Grund

---

* Vgl. P. Ehrenfest und V. Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921; G. E. Gibson und W. Heitler, ZS. f. Phys. **49**, 465, 1928.

** Der Wert von J stellt wohl einen unteren Grenzwert, also bereits den für Molekülbildung ungünstigsten Fall dar; übrigens ändert ein Faktor 2 in J unsere Schlüsse nicht. Betreffs der Größe des Schwingungsquants vgl. H. Kuhn, Naturwissensch. **16**, 352, 1928.

*** J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. techn. Phys. **3**, 194, 1922.

**** E. Koernicke, ZS. f. Phys. **33**, 219, 1925.

† W. Nernst, ZS. f. Elektrochem. **9**, 622, 1903.

†† S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **50**, 657, 1928; **55**, 338, 1929.

der Formel für das Dissoziationsgleichgewicht eine Dissoziationswärme von 5 kcal als obere Grenze annehmen. Doch können wir keine Einwendungen gegen die von Mrozowski zur Bestimmung von (D) benutzte Methode machen.

Zusammenfassend ist zu sagen: In dem großen Druckintervall zwischen 0,01 und 200 mm ist die Konstanz des f-Wertes der Linie 2537 ($f = 0{,}0255 \pm 0{,}0005$) und die Proportionalität des Brechungsvermögens mit der aus den unmittelbaren Dampfdruckmessungen berechneten Atomzahl exakt bewiesen, ein Einfluß etwa vorhandener mehratomiger Moleküle auf die Dispersionsmessungen ist nicht nachweisbar; deren Prozentgehalt ist daher in dem genannten Druckintervall sicher kleiner als 2 bis 3 %. Die Konstanz des f-Wertes bedeutet, daß die zugehörige Übergangswahrscheinlichkeit der Hg-Atome wenigstens in dem untersuchten Intervall unabhängig von Druck und Temperatur ist, so wie es in der Quantentheorie allgemein angenommen wird.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch die vom Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellten Mittel weitgehend gefördert, wofür wir auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank aussprechen möchten.

(Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie.

II. Die Dispersion von Quecksilberdampf zwischen 7500 und 2650 Å.

Von **Günther Wolfsohn** in Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. April 1930.)

Mit Hilfe der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Apparatur werden Dispersionsmessungen von Hg-Dampf zwischen 7500 und 2650 Å durchgeführt. Die Dispersionskurve zeigt den theoretisch zu erwartenden Verlauf und läßt sich mit Hilfe einer dreigliedrigen Dispersionsformel darstellen, die als Eigenwellenlängen außer den Absorptionslinien $\lambda = 2537$ und 1850 Å eine dritte enthält, die die höheren Glieder der Hauptserie und das anschließende Kontinuum zusammenfaßt. Das von Herzfeld und Wolf vermutete Gebiet anomaler Dispersion bei $\lambda = 6900$ Å erweist sich als nicht reell.

Dispersionsmessungen an Hg-Dampf sind bereits von Cuthbertson und Metcalfe* und von McLennan** gemacht worden. Zur Untersuchung diente das Jaminsche Interferometer. McLennan benutzte außerdem ein Hohlprisma, das mit gesättigtem Hg-Dampf gefüllt wurde. Die Messungen beider Forscher erstrecken sich auf einzelne Wellenlängen des sichtbaren Spektralgebietes, sie erfolgten visuell durch Zählung der beim Verdampfen bzw. Kondensieren des Hg-Dampfes im Gesichtsfeld vorbeiwandernden Streifen oder bei den Messungen mit Prisma durch goniometrische Bestimmung des Ablenkungswinkels. McLennan arbeitete mit gesättigtem Dampf. Cuthbertson verdampfte eine vorher abgewogene Menge Hg vollständig und bestimmte durch Rechnung die Dichte des im Strahlengang befindlichen Dampfes.

Die Ergebnisse von Cuthbertson und McLennan sind von Herzfeld und Wolf*** diskutiert worden. Diese kommen zu dem Ergebnis, daß die Dispersion von Hg-Dampf unter der Annahme der bekannten ultravioletten

---

* C. Cuthbertson und E. P. Metcalfe, Phil. Trans. (A) **207**, 135, 1908; Proc. Roy. Soc. London (A) **80**, 411, 1908.

** J. C. McLennan, Proc. Roy. Soc. London (A) **100**, 191, 1922.

*** K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **76**, 71, 1925.

Eigenfrequenzen des Hg-Atoms durch eine Dispersionsformel nicht darstellbar ist, da die Messungen bei etwa 6900 Å ein Gebiet anomaler Dispersion vermuten lassen. Sie lassen die Frage offen, ob dies durch Beteiligung von Molekülen an der Dispersion erklärt werden kann. Dies ist jedoch sehr unwahrscheinlich, da in dem in Frage stehenden Spektralgebiet nach älteren* und nach eigenen Versuchen Absorption nicht nachweisbar ist und außerdem ein Einfluß der Moleküle auf die Dispersion selbst in dem Gebiet $\lambda = 2535$ bis 2580 Å, wo Molekülabsorption vorliegt, nach den in der vorangehenden Arbeit gewonnenen Ergebnissen bisher nicht nachgewiesen werden konnte.

Es erschien daher wünschenswert, die Dispersion von Hg-Dampf nochmals nachzuprüfen, da die Vermutung naheliegt, daß die Messungen von Cuthbertson und McLennan, obwohl sie gut miteinander übereinstimmen, doch nicht geeignet sind, die Grundlage für eine Dispersionsformel zu bilden. Außerdem ist es notwendig, sie auch ins Ultraviolette fortzusetzen, da sonst der Einfluß der atomaren Eigenfrequenzen nicht mit hinreichender Sicherheit in Rechnung gesetzt werden kann. Da die in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene Apparatur eine solche Messung ohne große Schwierigkeit zuließ, wurden neue Bestimmungen des Brechungsquotienten von Hg-Dampf ausgeführt.

Das Interferenzbild, das durch das Jaminsche Interferometer erzeugt wurde, wurde auf den Spalt eines Steinheilspektrographen (Öffnungsverhältnis 1 : 10, Brennweite 40 cm) abgebildet. Zwei vor dem Spalt aufgespannte, 10 μ starke Drähte erzeugten im Spektrum horizontale Marken, die gleichzeitig mit den Interferenzstreifen scharf erschienen. Vor der Erwärmung der Interferenzrohre wurde der Nullstreifen mit einer von ihnen zur Deckung gebracht. Die Erhitzung der Interferenzrohre bis zum Eintritt konstanter Temperatur betrug etwa 3 Stunden. Die Ofentemperatur war dann auf etwa 300° C gestiegen. Der in einem Ansatzrohr befindliche Hg-Tropfen war etwa 10° kälter, der Dampf war also leicht überhitzt. Nach Eintritt konstanter Temperatur wurde das Spektrum, das nunmehr von schrägen Interferenzstreifen durchzogen war, zwischen 2650 und 7600 Å in zwei getrennten Meßreihen photographiert. Für den langwelligen Teil diente ein Kohlebogen als Lichtquelle, für den kürzerwelligen das in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Wasserstoffrohr. Im Sichtbaren wurden Helium- und Neonlinien, im Ultravioletten Cu-Linien als Normalen mit aufgenommen. Die Belichtungszeiten betrugen

* J. J. Dobbie und J. J. Fox, Proc. Roy. Soc. London, (A) **98**, 147, 1921; vgl. auch K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, a. a. O.

nie über 8 Minuten; die Temperatur konnte auf Zehntelgrade konstant gehalten werden.

Nach der Aufnahme wurde die Kassette durch ein mit vertikalem Faden versehenes Okular ersetzt. Der Faden wurde im sichtbaren Gebiet mit der He-Linie 5876 zur Deckung gebracht. Hierauf wurde der Strom abgeschaltet und die Abkühlung des Hg-Dampfes durch eine Wasserkühlung beschleunigt, welche das Messingrohr, das den Hg-Tropfen kühler als den Ofen hielt, schnell auf Zimmertemperatur brachte. Gleichzeitig wurde das Wandern der Streifen beobachtet und die Anzahl gezählt, die durch den Schnittpunkt des Okularfadens mit der horizontalen Marke wanderten, welche am Beginn des Versuches mit dem Nullstreifen koinzidierte. Die Zählung dauerte etwa eine halbe Stunde. Hierbei wanderten etwa 80 Streifen. Die Messung erlaubte eine Schätzung der Zehntel-Streifenbreite. Obwohl hiernach angenommen werden könnte, daß die erreichte Genauigkeit mehr als 1% beträgt, war sie in Wirklichkeit geringer, da infolge der Abkühlung der Apparatur während der Beobachtung eine Wanderung von Streifen hervorgerufen wird, welche sich der durch die Kondensation des Dampfes hervorgerufenen überlagert und von ihr nicht getrennt werden kann. Da dieser Effekt stets im gleichen Sinne erfolgt, ruft er keine Streuung der verschiedenen Beobachtungen hervor und bewirkt eine merkliche Ungenauigkeit. Die Unsicherheit ist so groß, daß die Methode von Cuthbertson und McLennan, im sichtbaren Spektralbereich, wo die Änderung des Brechungsquotienten nur einige Prozent beträgt, eine Dispersionskurve aus Einzelmessungen der Streifenwanderung an mehreren Spektrallinien zu gewinnen, als ungeeignet erscheinen muß. Wesentlich besser ist es, diese Messung nur an einer einzigen Stelle des Spektrums auszuführen und im übrigen durch Ausmessung der Spektrogramme Relativwerte zu gewinnen, welche dann eine innere Genauigkeit von mindestens $1‰$ aufweisen*. Die genannte Unsicherheit wird völlig bei der zweiten, in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Apparatur (*B*) vermieden, bei der die beim Anheizen oder Abkühlen des flüssigen Hg entstehenden Temperaturänderungen nicht unmittelbar auf die Interferenzapparatur einwirken. Dadurch konnte auch die Absolutbestimmung mit einer Unsicherheit von wenigen Promille durchgeführt werden. Diese Messung wurde bei der Wellenlänge der *D*-Linien ausgeführt und ergab den Wert

$$(n-1)_{5893\,\text{Å}} = 927 \cdot 10^{-6}$$

* Vgl. z. B. E. Stoll, Ann. d. Phys. **69**, 81, 1922; Handb. d. Experimentalphysik **19**, 74, Art. Jaffé.

für einen fiktiven, einatomigen Dampf von 0° C und 760 mm Druck, entsprechend einer Dichte von 0,00895 g/cm³. Diese Messungen wurden bei Dampfdrucken zwischen 116 mm ($t = 268°$) und 1629 mm ($t = 403°$) ausgeführt. In diesem Druckintervall erwies sich der Brechungsquotient der Dampfdichte streng proportional*. Die gewonnenen Zahlen werden durch die Kurve (1) dargestellt. Als Abszisse sind die Wellenlängen in Ångströmeinheiten aufgetragen, als Ordinate $(n-1)\cdot 10^6$, wiederum auf Normaldruck und -temperatur bezogen. Die ausgezogene Kurve stellt die ausgeglichene Dispersionskurve dar, um die die Meßpunkte innerhalb einiger Promille streuen. Die Kurve schließt sich recht gut an die Messungen von Cuthbertson und Metcalfe an (durch ○ bezeichnet), die aus den oben angegebenen Gründen sicherlich geringere Genauigkeit besitzen. Eine Ausnahme hiervon macht der Wert bei $\lambda = 6563$ Å. Die Messungen von McLennan sind durch × bezeichnet. Die von Herzfeld und Wolf auf Grund der Messungen von Cuthbertson und Metcalfe und von McLennan vermutete Dispersionskurve ist gestrichelt eingezeichnet. Ihr Verlauf beruht wesentlich auf der Benutzung des herausfallenden Wertes von Cuthbertson und Metcalfe bei 6563 Å und stützt sich im übrigen auf die gute Übereinstimmung zwischen McLennan und Cuthbertson und Metcalfe.

Aus dem Verlauf der Kurve ergibt sich also eindeutig, daß die Dispersion von Hg-Dampf im Sichtbaren normal ist. Der starke Anstieg im Ultravioletten rührt von der Annäherung an die Resonanzlinie 2537 her. Die Kurve läßt sich durch eine dreigliedrige Dispersionsformel

$$n-1 = \frac{e^2 N \lambda^2}{2\pi m c^2}\left\{\frac{f_1\lambda_1^2}{\lambda^2-\lambda_1^2}+\frac{f_2\lambda_2^2}{\lambda^2-\lambda_2^2}+\frac{f_3\lambda_3^2}{\lambda^2-\lambda_3^2}\right\} \qquad (1)$$

darstellen. Als Eigenwellenlängen λ_1 und λ_2 sind die Absorptionslinien $\lambda_1 = 2537$ und $\lambda_2 = 1850$ Å zu benutzen; die höheren Serienglieder und das anschließende Kontinuum können in einer dritten Eigenwellenlänge λ_3 zusammengefaßt werden, über deren Größe allerdings eine gewisse Unsicherheit besteht. Sie wird zwischen dem zweiten Glied $\lambda = 1403$ Å und der Grenze $\lambda = 1190$ Å der Hauptserie anzunehmen sein. Von den zugehörigen Oszillatorenzahlen ist $f_1 = 0{,}0255$ mit Sicherheit bekannt**. Die übrigbleibenden Konstanten f_2 und f_3 können nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt werden. Beobachtungen und Berechnungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Wellenlängen,

* Die Dampfdrucke sind den Tabellen von Smith und Menzies entnommen (Landolt-Börnstein, Bd. 2, S. 1335).

** Vgl. die vorhergehende Arbeit.

die zweite die aus den Beobachtungen gewonnenen Werte des Brechungsexponenten. Diese Zahlen beruhen auf Messungen, die bei einem Druck von etwa 600 mm mit der Apparatur *B* ausgeführt worden sind und wegen

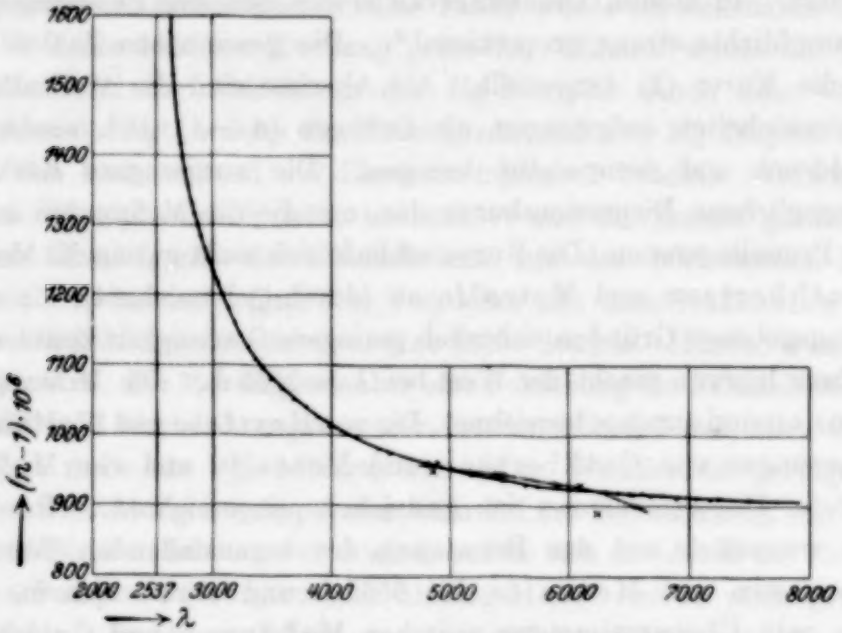


Fig. 1. ——— Dispersion von gesättigtem Hg-Dampf.
• Meßpunkte; ○ Messungen von Cuthbertson und Metcalfe; × Messungen von McLennan.
—·— Von Herzfeld und Wolf vermutete Dispersionskurve.

der Abwesenheit von systematischen Fehlern größere Sicherheit besitzen als die Messungen mit der Apparatur *A*, die durch die Kurve der Fig. 1 dargestellt sind; die Abweichungen zwischen diesen beiden Meßreihen sind jedoch nur oberhalb 6500 Å merklich und betragen dort etwa 0,8%. Die dritte und vierte Spalte von Tabelle 1 enthalten Berechnungen des

Tabelle 1.

λ (Å)	$(n-1)\cdot 10^6$ (beob.)	$(n-1)\cdot 10^6$ ber. nach Formel (1 a) ($\lambda_3 = 1403$ Å)	$(n-1)\cdot 10^6$ ber. nach Formel (1 b) ($\lambda_3 = 1190$ Å)
7000	904	904	906
6500	913	912	914
6000	924	921	923
5500	939	936	937
5000	956	955	956
4500	985	983	983
4000	1024	1025	1024
3500	1093	1095	1093
3000	1238	1237	1236
2900	1289	1287	1286
2800	1354	1357	1356
2700	1465	1466	1466

Brechungsquotienten nach Formel (1), die sich durch die Wahl des Wertes von λ_3 voneinander unterscheiden, und zwar sind für λ_3 die beiden Extremwerte 1408 bzw. 1190 Å benutzt worden. Die sechs Konstanten der Dispersionsformel, von denen, wie oben gesagt, nur f_2 und f_3 durch Ausgleichung der Messungen gewonnen, die übrigen fest angenommen worden sind, lauten für die Formel (1a)

$$\lambda_1 = 2{,}587 \cdot 10^{-5}\,\text{cm}, \quad \lambda_2 = 1{,}850 \cdot 10^{-5}\,\text{cm}, \quad \lambda_3 = 1{,}403 \cdot 10^{-5}\,\text{cm},$$
$$f_1 = 0{,}0255, \quad f_2 = 0{,}713_2, \quad f_3 = 2{,}266_5,$$

für die Formel (1b):

$$\lambda_1 = 2{,}587 \cdot 10^{-5}\,\text{cm}, \quad \lambda_2 = 1{,}850 \cdot 10^{-5}\,\text{cm}, \quad \lambda_3 = 1{,}190 \cdot 10^{-5}\,\text{cm},$$
$$f_1 = 0{,}0255, \quad f_2 = 0{,}956_5, \quad f_3 = 2{,}590_9.$$

Beide Formeln stellen die Messungen gleich gut und außerhalb der Meßfehler dar. Eine Entscheidung darüber, ob der durch die höheren Serienglieder und das anschließende Kontinuum gelieferte Beitrag zur Dispersion mehr der Einwirkung des zweiten oder derjenigen der höheren Serienglieder zuzuschreiben ist, kann also nicht getroffen werden. Wegen dieser Unsicherheit besitzen die berechneten Werte von f_2 und f_3 nur größenordnungsmäßige Bedeutung; die Formeln (1a) und (1b) stellen jedoch Extremfälle dar, zwischen denen die wahren Werte zu suchen sind, und f_3 ist dabei im wesentlichen die Summe der f-Werte für die höheren Serienglieder und das anschließende Kontinuum.

Mit der gleichen Unsicherheit ergibt sich hieraus die f-Summe aller Absorptionsfrequenzen $\sum_s f_s \sim 3 - 3{,}6$, also wesentlich größer als die Zahl 2 der Außenelektronen. Selbst unter der Annahme, daß auch diejenigen Frequenzen, die bei gleichzeitigem Sprung beider Valenzelektronen absorbiert werden, wesentlich zur Dispersion beitragen, erscheint dieser Wert außerordentlich hoch. Allerdings haben Kronig und Kramers* gezeigt, daß, besonders für Atome hoher Ordnungszahl, die f-Summe der inneren Elektronengruppen kleiner ist als die Anzahl der Elektronen dieser Gruppen, so daß wegen des f-Summensatzes in der Tat für die Valenzelektronen eine f-Summe zu erwarten wäre, die größer als 2 ist.

Für genauere Aussagen ist es notwendig, die Dispersionsmessungen weiter ins Ultraviolett fortzusetzen, um den Einfluß der kurzwelligen Eigenfrequenzen besser studieren zu können.

Dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft habe ich für weitgehende Unterstützung zu danken.

Herrn Prof. Ladenburg bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und dauernde Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

* R. De L. Kronig und H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **48**, 174, 1928.

Zur Theorie des Supraleitvermögens der Elemente*.

II. Über eine Grundvorstellung von der Entstehungsweise der Supraleitung.

Von **Z. A. Epstein** in Moskau.

(Eingegangen am 25. April 1930.)

Mit Einführung einer Grundvorstellung über die Entstehungsweise der Onnesschen „festen Kanäle" der Supraleitung gelangt man durch thermo-kinetische Überlegungen zu ganz bestimmten Eigenschaften, denen ein Supraleiter genügen muß, wobei sich ergibt, daß die bekannten Supraleiter diese Eigenschaften nur in quantitativ höherem Maße haben als die übrigen Leiter. Aus obigen Betrachtungen wird die Beziehung $D \cdot \beta \cdot v^{2/3} \simeq$ const als Unterscheidungsmerkmal eines Supraleiters aufgestellt (D = Direktionskraft, v = Atomvolumen). — Es wird nun gezeigt, daß sämtliche die Supraleitung von der gewöhnlichen Leitung unterscheidenden Begleiterscheinungen: Schwellenwerte der Strom- und Feldstärke, deren Temperaturabhängigkeit, Einfluß elastischer Deformationen, der Beimengungen, des Leiterdurchmessers u. a. aus obiger Grundvorstellung über die Entstehung der Supraleitung als deren natürliche Folgen erhalten werden.

Es wird im folgenden versucht, eine Vorstellung von der Entstehung der Supraleitung zu entwickeln, welche sich auf die aus obigen* Betrachtungen gewonnene Ansicht, daß die Supraleitung hauptsächlich von in zwischenatomaren Gebieten zur Geltung kommenden Atomkräften abhängig ist, stützt, und zur Begründung und Weiterentwicklung einer Anschauung beitragen soll, die von Kamerlingh Onnes** auf Grund seiner bekannten Versuche mit induzierten Dauerströmen ausgesprochen und von H. A. Lorentz*** gelegentlich des vierten Solvay-Kongresses rechnerisch bekräftigt wurde, nach der die Supraleitung in festen im Innern des Leiters entstandenen Kanälen vor sich gehen soll.

Wir werden uns im folgenden mit der Möglichkeit der Ausbildung derartiger „Kanäle" beschäftigen und unseren Betrachtungen folgende Anschauung zugrunde legen:

Wir nehmen an, daß sich in den zwischenatomaren Gebieten, äquidistant zwischen den Atomzentren verlaufend, durchgehende Strecken ausbilden, in welchen die Wirkung der Kraftfelder angrenzender Atome in Richtung nach den Atomzentren annähernd gleich Null gesetzt werden kann, so daß längs dieser Strecken, nachdem sie unter günstigen Bedingungen

---

* I. Teil (im folgenden mit I bezeichnet) in ZS. f. Phys. **62**, 401, 1930.
** Comm. Leiden, Suppl. Nr. 50, S. 156—168.
*** Institut Solvay, 4-ieme Conseil de physique, S. 282. Paris 1927.

bei hinreichend tiefen Temperaturen Querschnitte von genügender Weite erlangt haben, eine Bewegung von sich aus einem Atomverband losgelösten Elektronen ermöglicht wird, ohne daß somit die Kraftfelder der angrenzenden Atome daselbst imstande wären, die Elektronen so weit von ihren Richtungen abzulenken, daß sie aus diesen Gebieten in die bevorzugte Wirkungssphäre eines einzelnen Atoms hineingeraten müßten*.

Als maßgebende Bedingungen, die sich für das Entstehen solcher Zustände in den zwischenatomaren Räumen eines Leiters am günstigsten erweisen könnten, nehmen wir folgende an:

1. Mit sinkender Temperatur sich am ehesten einstellende möglichst geringe Schwingungsamplituden analog schwingender Atome der betrachteten Elemente.

2. Der Größe dieser Amplituden entsprechende Weiten jener von Nachbaratomen annähernd unbeeinflußt verbleibenden Querschnitte der oben definierten zwischenatomaren Strecken.

Der ersten dieser Bedingungen würden offenbar Elemente mit sehr großen Direktionskräften $4\pi^2 M\nu^2$ am besten genügen (M bedeutet die Atommasse, ν die maßgebende Schwingungsfrequenz). Dabei stellt selbstverständlich ν nicht immer eine tatsächliche Eigenschwingung des Atomkomplexes vor, sondern es ist darunter entweder eine mittlere oder eine ihr äquivalente, aus der spezifischen Wärme oder anderweitig errechnete Zahl zu verstehen.

Würde nur der ersten Bedingung Genüge zu leisten sein, so kämen hier, wie gesagt, am ehesten all die Elemente in Betracht, die die größten Direktionskräfte haben, ungeachtet ihrer sonstigen thermo-elastischen Eigenschaften, also sowohl Ta wie auch W, Mo, Os und dergleichen. Solche Elemente haben aber in der Regel die kleinsten Kompressibilitätskoeffizienten — was wir auf ganz geringe Weiten ihrer annähernd unbeeinflußt verbleibenden zwischenatomaren Strecken zurückführen — und würden nur in ganz bestimmten Fällen der zweiten Bedingung entsprechen können, die ja ganz bestimmte, den Schwingungsamplituden entsprechende Weiten der Querschnitte dieser Strecken verlangt. Das könnte wohl auch mitunter zu erreichen möglich sein, da ja die Größen der Kompressibilitäten nicht ausschließlich von denjenigen der betreffenden Direktionskräfte, sondern

* Mit dieser Vorstellung hat gewisse Berührungspunkte die von J. Stark (Jahrb. d. Radioakt. 9, 188, 1912) entwickelte Auffassung der metallischen Leitung, als einer Bewegung von Elektronengittern längst ausgewählter Flächen in zwischenatomaren Gebieten, die bei jeder Temperatur sollte vor sich gehen können.

auch noch in zweiter Linie von sonstigen Eigentümlichkeiten des Atomaufbaues abhängig sein müssen, was wir schon daraus schließen dürfen, daß die Beziehung zwischen diesen Größen durchaus keine einfache ist und folglich noch von anderen Faktoren abhängig sein müßte. Zu diesen Faktoren rechnen wir zuerst den Verlauf der Intensität des atomaren Kraftfeldes in der Nähe der Gebiete der zwischenatomaren Strecken; je weniger veränderlich dieser Verlauf daselbst ist, um so relativ weiter denken wir uns die Querschnitte dieser Strecken, um so relativ größer die Kompressibilitäten.

Im allgemeinen aber müssen wir auf Grund der Erfahrung sagen, daß mit dem Wachsen der Direktionskraft von Element zu Element die Kompressibilität im großen und ganzen fällt, woraus wir ersehen, daß im allgemeinen unsere erste und zweite Bedingung weit davon entfernt sind, miteinander im gleichen Sinne zu verlaufen; d. h. wenn wir die Elemente nach wachsenden Direktionskräften in eine Reihe ordnen, erhalten wir zugleich eine im großen und ganzen nach fallenden Kompressibilitäten geordnete Reihe, an deren oberem Ende sich Elemente mit sehr geringen Direktionskräften vorfinden, die also der ersten Bedingung gar nicht entsprechen, dagegen der zweiten wegen ihrer großen Kompressibilitätskoeffizienten scheinbar genügen könnten, während am unteren solche Elemente stehen werden, die der ersten Bedingung wohl entsprechen, die aber nur bei hinreichend großen Kompressibilitätskoeffizienten der zweiten Bedingung günstig sein können.

Aus diesen Überlegungen scheint nun hervorzugehen, daß das Optimum für das mit fallender Temperatur baldmögliche Eintreten der in Rede stehenden günstigsten Bedingungen weniger an den extremen Gliedern unserer Reihe als irgendwo in ihrer Mitte zu finden sein müßte, daß nämlich nur solche Elemente am ehesten im Stande sein werden, den Elektronen die Möglichkeit eines ungehinderten Passierens längs der erwähnten zwischenatomaren Strecken zu gewähren, bei welchen sich bei hinreichend tiefen Temperaturen eine noch näher zu bestimmende Abgewogenheit zwischen der Direktionskraft und dem Kompressibilitätskoeffizienten herausgebildet hat, so daß sowohl der ersten, wie der zweiten Bedingung in bestimmtem Maße Genüge geleistet wird.

Ob sich nun überhaupt und wo eben in unserer Reihe ein hierzu erforderliches Zusammentreffen der Zahlenwerte dieser Größen vorfindet, so daß die erwähnte Abgewogenheit eintreten wird, hängt wohl von den Gesetzen ab, nach welchen diese Größen in unserer Reihe wachsen und fallen. Nur können wir hierüber aussagen, daß, nachdem sich die beiden

Größen, wie eben hervorgehoben, nur im großen und ganzen regelmäßig in entgegengesetzten Richtungen bewegen, jedoch die Beträge der Zunahme der Direktionskraft sowie der entsprechenden Abnahme der Kompressibilität von Glied zu Glied der Reihe gewissen Schwankungen unterworfen sind, wohl Stellen in der Reihe zu erwarten sind, in denen die Werte dieser Größen relativ am vorteilhaftesten für das Entstehen der nötigen Abgewogenheit bemessen sein werden, wo also unserer Auffassung nach die größte Wahrscheinlichkeit gegeben ist, daß die in dieses Gebiet fallenden Elemente am ehesten Supraleiter werden. Und ferner: sämtliche Elemente, deren Direktionskraft und Kompressibilitätskoeffizient sich hinreichend wenig von denjenigen eines sich als Supraleiter erwiesenen Elementes unterscheiden, müssen gleichfalls* Supraleiter sein, wenn unsere Voraussetzung von der maßgebenden Rolle dieser Größen für das Supraleitvermögen zutreffend ist.

Und da schließlich solche Elemente mit wenig verschiedenen Direktionskräften und Kompressibilitätskoeffizienten, falls überhaupt vorhanden, dem Aufbau unserer Reihe gemäß nebeneinander liegen müssen, müßten auch die Supraleiter sich in derselben nicht zerstreut, sondern mehr oder weniger in Gruppen nebeneinander vorfinden.

Nun ist in Tabelle 1 eine größere Zahl von Elementen in der Reihenfolge wachsender Direktionskräfte nebst den zugehörigen Werten von α, $\varkappa$, β und α/β von den kleinsten bis zu den ganz beträchtlichen Werten der Direktionskraft zusammengestellt. In ihr begegnen wir auch zwischen Ca und Sb einer Gruppe von Elementen, deren Direktionskräfte und Kompressibilitätskoeffizienten sich verhältnismäßig wenig voneinander unterscheiden und welche tatsächlich die meisten Supraleiter, namentlich sämtliche fünf Onnesschen Leiter enthält, die so gut wie ununterbrochen nebeneinander zu liegen kommen und somit eine besondere Supraleitergruppe zu bilden scheinen. Nur die seltenen Erden La, Ce und vielleicht auch die nachfolgenden scheinen dazwischen eingefügt werden zu müssen, weil sie offenbar Direktionskräfte von annähernd gleicher Größe haben; über ihr Supraleitvermögen ist aber nichts bekannt, so wenig wie auch über ihre thermo-elastischen Konstanten**.

Dabei ist allerdings zu bemerken, daß, wenn man beim Einsetzen der ν-Werte in die $M\nu^2$-Ausdrücke der einen oder anderen Bestimmungsmethode der ν den Vorzug geben will, wohl die Stelle des einen oder anderen Elementes in der Tabelle 1 um ein Paar Nummern verschoben werden könnte, aber

* Bei ungefähr den gleichen Temperaturen.

** Nur das $\varkappa$ von Ce ist zu $3{,}65 \cdot 10^{-12}$ CGS von Bridgman gemessen (Proc. Amer. Acad. **58**, 218, 1923).

Tabelle 1.

	$M \cdot N_L$ g	$\frac{M v^2}{N_L} \cdot 10^{-19}$ g sec^{-2}	$\alpha \cdot 10^6 \frac{1}{v_0}\frac{dv}{dt}$	$\varkappa \cdot 10^{12} \frac{1}{v}\frac{dv}{dp}$ dyn^{-1} cm^2	$v^2/_3$ cm^2	$\beta = \frac{\varkappa}{v^{2/3}} \cdot 10^{12}$ dyn^{-1}	$\frac{\alpha}{\beta} \cdot 10^{-6}$ dyn	
Cs	132,8	90	290	60	17,2	3,5	83	
Rb	85,5	110	270	40	14,6	2,75	98	
K	39,1	150	240	30	12,8	2,35	102	
Na	23,0	240	200	15	8,2	1,82	110	
Li	6,9	440	170	8	5,5	1,46	116	
Bi	209,0	560	42	2,8	7,7	0,36	115	
Ca	40,1	640	75	6	8,8	0,68	110	
In	114,8	650	96	2,6	6,25	0,41	**233**	Onnessche Supraleitergruppe
Pb	207,2	680	87	2,5	7,05	0,35	**248**	
Hg	200,6	720	87	2,1	5,8	0,36	**242**	
Tl	204,4	800	90	2,7	6,70	0,40	**225**	
La	138,9	850	—	—	—	—	—	
Sn	118,7	1000	66	1,8	6,40	0,28	**236**	
Cd	112,4	1000	87	2,0	5,73	0,35	*234*	
Sb	121,8	1050	44	2,2	6,90	0,32	136	
Mg	24,3	1100	78	3	5,6	0,53	148	
Ag	107,9	2200	63	1,1	4,74	0,23	275	
Au	196,2	2400	43	0,7	4,72	0,15	286	
Cu	63,6	2600	57	0,8	3,71	0,21	270	
Mn	54,9	2800	72	0,9	3,80	0,24	300	
Cr	52,0	4000	33	0,7	3,97	0,17	195	
Ta	181,5	5100	21	0,5	4,93	0,10	**210**	
Mo	96,0	5300	18	0,3	4,87	0,07	260	
Ir	193,1	5400	21	0,3	4,20	0,07	290	

in jedem Falle werden sämtliche fünf Onnesschen Elemente mit den mittelgroßen α- und β-Werten ein abgegrenztes, ungefähr in der Mitte der Reihe zwischen den kleinsten und den größten $M v^2$-Werten liegendes Gebiet für sich in Anspruch nehmen.

Nur der sechste Supraleiter, Ta, liegt in unserer Reihe weit entfernt von der Onnesschen Gruppe, müßte also von unserem Standpunkt aus zu einer anderen Supraleitergruppe gehören und scheint der obigen Erklärungsweise manche Schwierigkeit zu bereiten. Wir zeigen aber im weiteren Verlauf unserer Betrachtungen, daß auch diese behoben werden kann.

Von unserem Standpunkt aus müßte in dem Verhalten von Ta gegenüber der Onnesschen Gruppe ein Unterschied bestehen, denn wenn auch der Wert seines α/β-Verhältnisses* nur ganz wenig von denjenigen der übrigen

* Vgl. I, S. 407, Tabelle 2.

Supraleiter abweicht, was ja auch als allgemeines Merkmal eines Supraleiters unserer Auffassung nach zu erwarten ist, unterscheiden sich die einzelnen Werte seiner α und β ganz beträchtlich von denjenigen der Onnesschen Gruppe, was wohl auf quantitative Verschiedenheit der Atomkräfte hinweist, bei einem analogen Charakter bestimmter Züge des Atomaufbaues, der sich in dieser geringen Verschiedenheit der α/β-Werte erkennen läßt.

Diesem letzten Umstand schreiben wir auch zu, daß Ta die Eigenschaft der Supraleitung mit den Onnesschen Elementen teilt, und wollen auch direkt von unserer Auffassung des Entstehens der Supraleitung ausgehend zeigen, warum von allen Elementen des periodischen Systems von der mit Ta annähernd gleichen Direktionskraft gerade Ta sich als Supraleiter erwiesen hat.

Wenn wir von einer Abgewogenheit zwischen Direktionskraft und Kompressibilität sprachen, die für das Eintreten der Erscheinung der Supraleitung notwendig sein soll, so handelte es sich für uns freilich um die zugehörigen Schwingungsamplituden, und wenn wir nach wie vor nur die mit maximalen Energien bei ungefähr gleichen Temperaturen analog schwingenden Atome im Auge haben (deren Amplituden wir mit a_m bezeichnen), so dürften wir wohl die Direktionskräfte der betrachteten Elemente umgekehrt proportional den Quadraten dieser Amplituden annehmen, auch wenn es sich um tiefe Temperaturen unter Wirkung des Quanteneffektes handelt, wie wohl nicht schwer einzusehen ist.

Nun stellen wir uns ein Element E_1 vor, dessen Direktionskraft bedeutend größer, dessen Amplituden also bedeutend kleiner sind, als es für einen erwiesenen, sagen wir Onnesschen Supraleiter der Fall ist. Dann ist auf Grund obiger Auseinandersetzungen wohl anzunehmen, daß die Kompressibilität von E_1 gleichfalls bis zu einem gewissen Grade geringer sein darf als diejenige des betrachteten Supraleiters, ohne daß dadurch das Supraleitvermögen von E_1 beeinträchtigt wäre; denn die zwischenatomaren Strecken, die, ungefähr gleiche Temperatur vorausgesetzt, nunmehr wegen der kleineren Schwingungsamplituden noch weniger als sonst beeinflußt werden, dürfen wohl auch enger sein, ohne sich dem ungehinderten Passieren von Elektronen weniger günstig zu erweisen, als es für den betrachteten Supraleiter der Fall ist. Jedoch muß sich selbstverständlich die Verminderung der Kompressibilität nach der Verminderung der Schwingungsamplituden richten und darf nicht unter eine gewisse Grenze sinken.

Wenn wir nun im periodischen System Elemente von solchen verhältnismäßig großen und voneinander nicht viel verschiedenen Direktionskräften finden sollten, so müßte sich auf Grund obiger Betrachtungen

ergeben, daß von diesen Elementen dasjenige am ehesten mit sinkender Temperatur supraleitend wird, welches die größte Kompressibilität hat, wobei diese entsprechend der viel größeren Direktionskraft auch erheblich, aber doch nur bis zu einem gewissen Grade geringer sein kann als diejenige eines Onnesschen Supraleiters.

Als solche Elemente könnte man wohl Mo, Ta, Rh und Ir angeben, deren Direktionskräfte sich zwischen den Grenzen $4\pi^2 \cdot 4900$ und $4\pi^2 \cdot 5400\ \mathrm{g\,sec^{-2}}$ bewegen. In der Tabelle 2 sind die relativen Werte

Tabelle 2.

	D relat.	$\varkappa \cdot 10^{13}$ $\mathrm{dyn^{-1}\,cm^2}$	$\beta \cdot 10^{13}$ $\mathrm{dyn^{-1}}$	$D^{-1} = a_m^2$ relat.	a_m^2/β relat.	a_m/β relat.
Mo	5300	3,5	0,73	1,88	25,6	19,2
Rh	4900	3,7	0,90	2,04	22,7	16,7
Ta	5100	**4,8**	**0,98**	1,96	**19,7**	**14,3**
Ir	5400	2,7	0,66	1,85	28,1	20,6

der Direktionskräfte D, die Kompressibilitäten $\varkappa$ und β, sowie die relativen reziproken Werte der Direktionskräfte D bzw. der Quadrate der Schwingungsamplituden a_m, sowie der Verhältnisse a_m^2/β und a_m/β angegeben und wir sehen daraus, daß nicht nur die Kompressibilität von Ta die größte ist, sondern auch sein Verhältnis von a_m^2 zu β (sowie auch von a_m zu β) den kleinsten Wert ergibt. Das macht uns aber, auf unserem Standpunkt fußend, verständlich, warum von all den genannten schweren Elementen mit den großen, wenig voneinander verschiedenen Direktionskräften nur Ta bei ungefähr den gleichen Temperaturen wie die Onnesschen Leiter den Sprungpunkt erreicht hat.

Dies Resultat führt uns aber noch zu einem allgemeineren Schluß, nämlich, daß es tatsächlich in unserer Reihe — die selbstverständlich bei weitem nicht vollständig ist, nachdem ja nur für ungefähr ein Drittel aller Elemente die hierzu nötigen Konstanten sämtlich bekannt sind — noch weitere Stellen in der Richtung nach wachsenden D geben kann, wo bei ungefähr den gleichen Temperaturen eine Abgewogenheit zwischen D und β bzw. a_m und β wie bei den Onnesschen Elementen wieder einmal zustande kommen wird und daß es hierfür nur nötig ist, daß an diesen Stellen das Verhältnis von a_m zu β wieder so ausfällt, wie wir es bei Ta gefunden haben.

Auf diese Weise können wir das Eintreten der Supraleitung an tieferen Stellen unserer Reihe deuten. Wenn wir aber zu den Gliedern der Reihe oberhalb der Onnesschen Gruppe übergehen, begegnen wir ganz anderen Bedingungen. Wie wohl leicht einzusehen, ist der Übergang in den Supra-

leitzustand der leichteren Elemente ungefähr bei Temperaturen der Onnesschen Supraleiter und des Tantals deshalb schwer zu erwarten, weil bei ihnen die thermische Agitation bei diesen Temperaturen noch zu große Amplituden aufweist, um ein ungehindertes Passieren von Elektronen entlang den zwischenatomaren Strecken zu erlauben. Dies stellt uns vor eine allgemeine, viel diskutierte und für uns zum Verständnis des Ganzen wichtige Frage, die auch von unserem Standpunkt aus beantwortet werden soll. Es handelt sich darum, ob alle Elemente bei hinreichend tiefen Temperaturen, die für uns vielleicht zum Teil auch noch unzugänglich sind, in den Supraleitzustand übergeführt werden könnten.

Wir bemerken vor allem, daß diese Frage ganz anderer Art ist als diejenige, mit deren Lösung wir uns bis jetzt in unseren Betrachtungen beschäftigt haben, denn alle unsere Überlegungen wurden dazu angestellt, um Eigenschaften von Elementen ausfindig zu machen, die es ihnen ermöglichen sollten, wie es eben für die Onnessche Gruppe und für Ta der Fall ist, mit fallender Temperatur am frühesten unter allen übrigen Elementen in den Supraleitzustand überzugehen, und wir haben einen gewissen Zusammenhang zwischen Direktionskraft und Kompressibilität als Bedingung hierfür gefunden, sowie festgestellt, daß dabei die Werte der Verhältnisse von α/β der betreffenden Elemente in bestimmten engen Grenzen verbleiben. Die obige allgemeine Frage beschäftigt sich aber lediglich mit der Möglichkeit des Überganges eines Elementes in den Supraleitzustand, es möge hierfür eine noch so große Annäherung an den absoluten Nullpunkt der Temperatur erforderlich werden, und interessiert sich gar nicht dafür, für welche Elemente dieser Übergang am frühesten zu erwarten wäre.

Bei unserer früheren Fragestellung haben wir als Bedingung für die fragliche Erscheinung das baldmögliche Eintreten von relativ minimalen Schwingungsamplituden der Atome, sowie eine hinreichend große Kompressibilität aufgestellt. Nun ist klar, daß bei der neuen Fragestellung die erste Bedingung in Wegfall kommt, da wohl jedes Element, wenn die Temperaturerniedrigung weit genug getrieben werden könnte, jeden gewünschten Grad der Abnahme thermischer Agitation erreichen und somit der ersten Bedingung voll genügen würde. Es verbliebe dann nur die zweite Bedingung, eine genügend große Kompressibilität, deren obere Grenze offenbar den Betrag der jeweiligen bekannten, kleinsten Kompressibilität irgendeines Supraleiters erreichen müßte, somit mit dem Stande unserer Kenntnisse variieren könnte. Was nun ihre untere Grenze betrifft, so könnte diese nur durch die betreffenden Eigenschaften des Elektrons, sowie des Atom-

aufbaues bestimmt sein, nämlich durch die für das ungehinderte Passieren des Elektrons längs einer zwischenatomaren Strecke erforderliche minimale Weite derselben.

Jedes Element also, dessen Kompressibilität oberhalb der unteren Grenze dieser Grenzkompressibilität liegt, müßte wohl schließlich in den Supraleitzustand überzuführen sein, und nur solche Elemente, deren Kompressibilitäten unter dieser Grenze zu liegen kämen, falls es nur solche Elemente geben sollte, könnten wohl auch bei beliebiger Annäherung an den absoluten Nullpunkt nicht mehr supraleitend werden, wären daher etwa als „absolute Nichtsupraleiter" zu betrachten.

Indem wir auf die obigen Betrachtungen zurückkommen, die uns erlaubten, das Supraleitvermögen von Ta zu deuten und noch allgemeinere Schlüsse zu ziehen, bemerken wir, daß sie uns zugleich zeigen, wie das Entsprechen zwischen den Weiten der zwischenatomaren Strecken eines Supraleiters und den zugehörigen Schwingungsamplituden a_m, von welchen die zweite maßgebende Bedingung der Supraleitung (s. S. 641) handelt, zu verstehen ist. Nämlich so, daß für jede Direktionskraft eines Elementes der zugehörige Wert der Kompressibilität nicht etwa einen bestimmten festen Betrag aufweisen, sondern nur ein bestimmtes Minimum überschreiten muß, damit das Element supraleitend wird, wobei noch auf Grund obiger Betrachtungen hinzugefügt werden kann, daß je höher der Wert der Kompressibilität über diesem Minimum zu liegen käme, um so eher mit sinkender Temperatur das Element supraleitend werden müßte. Direkte Beispiele hierzu werden wir vielleicht im periodischen System wegen der Beschränkung der Zahl und der Eigenschaften seiner Glieder nicht leicht finden können, doch kann gewissermaßen die letzte Tabelle 2 als Beleg für diese Behauptung dienen, indem sie zeigt, daß Ta, das von allen vier Elementen allein supraleitend ist, bei ungefähr gleicher Direktionskraft die größte Kompressibilität hat.

Ließen sich aber Elemente im periodischen System finden bzw. Verbindungen oder Legierungen herstellen, die, mit einem Supraleiter verglichen, bei ungefähr gleicher Direktionskraft eine größere Kompressibilität hätten als dieser, so müßten sie demnach nicht nur gleichfalls supraleitend sein, sondern ihre Sprungpunkttemperaturen müßten höher liegen als diejenige des betreffenden Supraleiters. Auf diese Weise wäre es möglich, zu deuten, warum Zinnamalgam oder Legierungen wie Blei-Zinn* höhere Sprungpunkttemperaturen aufweisen können als

* Oder eine von den kürzlich von de Haas veröffentlichten (Comm. Leiden, Nr. 197b).

ein oder sogar beide ihrer Komponenten, denn dazu würde dem Obigen nach genügen, daß die Zahlenwerte der Direktionskraft und der Kompressibilität der Legierung ein in obigem Sinne günstigeres Verhältnis zueinander aufwiesen als bei ihren Komponenten, was ja keiner unserer Vorstellungen widersprechen würde, während bekanntlich* ein Versuch einer Deutung dieses Sachverhalts vom Standpunkt irgendeiner Theorie der Ohmschen Leitung auf die größten Schwierigkeiten stößt.

Wir sind somit zu einer Auffassung der Natur des Supraleitvermögens gelangt, die geeignet zu sein scheint, uns einigermaßen über den Zusammenhang aufzuklären, der zwischen dieser und anderen Eigenschaften eines Elementes wohl bestehen müßte, und wollen nun versuchen, einen analytischen Ausdruck hierfür zu finden. Zu diesem Zwecke drücken wir das gewonnene Resultat wie folgt aus: Während, im allgemeinen Falle eines Leiters, wie die Erfahrung uns lehrt, mit von Element zu Element steigender Direktionskraft D bzw. fallenden a_m die zwischenatomare Kompressibilität β im allgemeinen abnimmt (vgl. z. B. Tabelle 1), zeichnet sich dabei ein Supraleiter dadurch vor einem Nichtsupraleiter aus, daß für ihn diese Abnahme der Kompressibilität bestimmtermaßen geringer sein muß, als sie an dieser Stelle der Reihe für einen Nichtsupraleiter ausfallen würde, falls dort ein zweites nichtsupraleitendes Element von selbstverständlich ungefähr gleicher Direktionskraft vorhanden wäre.

Um nun einen wenigstens angenäherten analytischen Ausdruck für diese Beziehung zwischen den Größen a_m und β bzw. D und β eines Supraleiters aufzustellen, wollen wir nachsehen, wie sich das Verhalten dieser Größen zueinander im allgemeinen Falle eines Leiters annähernd ausdrücken läßt. Zu diesem Zwecke wenden wir uns an die bekannte Beziehung, die zwischen der Direktionskraft D eines Elementes und dem Kompressibilitätskoeffizienten $\varkappa$ unter vereinfachenden Bedingungen, deren Genauigkeitsgrad für uns zulässig ist, von A. Einstein** aufgestellt wurde. Jene Beziehung kann geschrieben werden:

$$D = \frac{18}{26} \frac{v}{\varkappa d^2 N},$$

wo d den Atomabstand bedeutet, oder kurz

$$D = \text{const} \frac{v^{1/3}}{\varkappa}$$

* Vgl. z. B. B. E. Kretschmann, Phys. ZS. **28**, 231, 1927.
** A. Einstein, Ann. d. Phys. **34**, 172, 1911.

und unter Berücksichtigung von Gleichung (1) in I, S. 407

$$D \cdot \beta \cdot v^{1/3} = \text{const.} \qquad (1)$$

Es folgt also daraus, daß in einer Reihenfolge der Elemente, geordnet nach wachsenden D, die β weniger rasch von Element zu Element abnehmen, als die D zunehmen, denn v nimmt gleichfalls im allgemeinen mit wachsendem D ab.

Dies Verhalten zwischen den relativen Änderungen von D und den zugehörigen β, welches laut (2) beim Übergang in obiger Reihe von Element zu Element stattfindet, ist übrigens auch von vornherein zu erwarten, denn es leuchtet ein, daß während bei diesem Übergang bei ungefähr gleicher Temperatur die Amplituden a_m mit wachsendem D ohne irgendwelche Beschränkung geringer werden, wenn nur die D hinreichend groß sind, stehen einer etwa proportionalen Abnahme der Kompressibilitäten Konstanten des Atomaufbaues im Wege, so daß bei der Zunahme von D das zugehörige β zwar entsprechend abnimmt, aber durchaus nicht der relativen Abnahme von a_m gleichen Schritt halten kann. Um so mehr aber muß das der Fall sein, wenn wir bei diesem Übergang auf einen Supraleiter treffen, der sich ja nach obigen Ausführungen eben durch noch geringere Abnahme seines β bei gegebener Abnahme von a_m auszeichnen soll, so daß die allgemeine Beziehung von der angenäherten Konstanz des Produktes von $D \cdot \beta \cdot v^{1/3}$, die im allgemeinen Falle eines Leiters gilt, für einen Supraleiter nicht gut stimmen kann, und wir würden somit für Supraleiter eine passendere Beziehung erhalten, wenn wir in obiger Formel den Faktor $v^{1/3}$ durch eine Größe ersetzen, die mit wachsendem D entsprechend rascher als $v^{1/3}$ abnähme.

Wenn wir dazu die Größe $v^{2/3}$ wählen, wodurch der obigen Bedingung für Supraleiter Rechnung getragen wird, erhalten wir die Beziehung

$$D \cdot \beta \cdot v^{2/3} \simeq \text{const}, \qquad (2)$$

die als angenäherter quantitativer Ausdruck für die aus vorstehenden Auseinandersetzungen hervorgegangene Beziehung zwischen Direktionskraft und Kompressibilität, die das wesentliche Merkmal des Supraleitvermögens eines Elementes ausmachen soll, dienen kann.

Nun wollen wir nachsehen, wie sich diese aus allgemeinen Betrachtungen hervorgegangene Beziehung zu einer Erfahrungstatsache, nämlich zu der im ersten Teil festgestellten, von der angenäherten Konstanz des Verhältnisses α/β verhält.

Dazu kann uns eine von H. A. Alterthum* auf Grund allgemeiner Dimensionalbetrachtungen zwischen D, $\varkappa$ und α aufgestellte Beziehung verhelfen.

Dieselbe lautet:

$$\alpha = \text{const}\, M^{-1} v^{-2/3} \nu^{-2}.$$

Wenn wir sie in obiger Bezeichnungsweise in der Form

$$D = \text{const}/\alpha v^{2/3}$$

schreiben und den Wert für D in Gleichung (2) einsetzen, erhalten wir die Beziehung

$$\frac{\beta}{\alpha} \simeq \text{const}, \tag{3}$$

welche nichts anderes vorstellt, als die von uns im ersten Teil gefundene charakteristische Eigenschaft der Supraleiter. Daraus ersehen wir, daß eine aus experimentellen Daten gewonnene Beziehung [Gleichung (3)] mit der von uns erhaltenen Gleichung (2) in Übereinstimmung ist.

Wir sind nun am Schluß unserer Betrachtungen angelangt. Wir sind von einer im Anfang des zweiten Teiles geschilderten Grundvorstellung von der Entstehungsweise der Supraleitung ausgegangen und mit Hilfe einer Reihe von Überlegungen zu dem Schluß gelangt, daß, damit sich das Supraleitvermögen mit fallender Temperatur am ehesten bei einem Element zeigen soll, hierzu durchaus keine Wesensverschiedenheit der Eigenschaften dieses Elementes im Vergleich mit denjenigen anderer Elemente erforderlich ist, die bei ungefähr den gleichen Temperaturen keine Anzeichen von Supraleitung erkennen lassen, vielmehr müßten sich hierfür, dieser Vorstellung gemäß, nur — mitunter ganz geringe — quantitative Unterschiede solcher thermo-elastischen Eigenschaften des Atomaufbaues als hinreichend erweisen, welche sowohl den Supraleitern wie auch den Nichtsupraleitern gemeinsam sind und nur eben — dank dieser quantitativ höheren Ausbildung in den ersteren — in ihnen die Supraleitung am ehesten zustande zu bringen vermögen. Und wir haben auch zeigen können, daß bei sämtlichen Supraleitern mit bekannten thermo-elastischen Konstanten, die sich mit fallender Temperatur am ehesten als Supraleiter erweisen, also bei sämtlichen Elementen der Onnesschen Gruppe sowie bei Tantal diese fragliche Eigenschaft, ein gewisses Verhältnis der Kompressibilität zur gegebenen Direktionskraft, in weit höherem Grade als bei

* Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 65, 1913.

allen übrigen in Betracht kommenden Elementen denjenigen Forderungen entspricht, die laut dieser Vorstellung für das Entstehen der Supraleitung bestimmend sind.

Diese Vorstellung besteht kurz gefaßt darin, daß die Supraleitung nicht etwa, wie wir es uns von der gewöhnlichen Ohmschen Leitung vorstellen*, durch einen Übergang irgendwelcher Art von Elektronen aus dem Bereich eines Atoms in denjenigen eines anderen bewerkstelligt wird, sondern daß im Gegenteil die Bewegung der Elektronen bei der Supraleitung gerade nur unter Vermeidung der Wirkungssphären einzelner Atome in zwischenatomaren Strecken vor sich gehen soll.

Darin erblicken wir auch die Quelle der Wesensverschiedenheit beider Leitungsarten, die sich ja in einer ganzen Reihe von Begleiterscheinungen so klar herausstellt**.

Sollte nun diese Vorstellung dem richtigen Sachverhalt nahegekommen sein, so könnte man erwarten, daß sie sich auch noch anderweitig, auf einem größeren Felde fruchtbar erweisen wird und vielleicht ein Licht auf eine Reihe jener Erscheinungen wird werfen können, die die charakteristischen Züge der Supraleitung ausmachen, welche dieselbe so sehr von der gewöhnlichen Leitung unterscheiden und dem Verständnis bekanntlich die größten Schwierigkeiten bereiten, wollte man die Supraleitung nicht etwa als eine grundsätzliche Umschaltung, sondern nur als Grenzfall der gewöhnlichen Leitung auffassen und zu ihrer Deutung die sich dort bewährten Vorstellungen zugrundelegen.

Wir haben nämlich vor allem im Auge die Erscheinung der Schwellenwerte sowohl der Strom- wie auch der Feldstärke, sowie deren Temperaturabhängigkeit; ferner die Abhängigkeit der Stromdichte vom Leiterdurchmesser bei unveränderter Temperatur, die Wirkung elastischer Deformationen und noch andere.

Selbstverständlich wird eine erschöpfende Erörterung dieses Gegenstandes eine besondere Studie für sich in Anspruch nehmen und könnte etwa den dritten Teil dieser Untersuchung ausmachen, wir wollen uns aber an dieser Stelle darauf beschränken, nur ganz genau klarzulegen, daß diese Erscheinungen sich ohne weiteres als natürliche Folgen jener Grundvorstellung ergeben und somit für dieselbe die kräftigste Stütze bilden.

---

* Vgl. z. B. Z. A. Epstein, ZS. f. Phys. **32**, 625—626, 1925.

** Siehe weiter unten Ziffer 1 bis 5.

Wir wollen diese Erscheinungen der Reihe nach besprechen:

1. Schwellenwert der Stromstärke. Indem wir, auf unserem Standpunkt verharrend, das Entstehen der Supraleitung auf die Ausbildung von oben genau definierten zwischenatomaren Strecken zurückführen, ist ohne weiteres klar, daß sich wegen der jedenfalls beschränkten Weiten der Querschnitte dieser Strecken auch nur eine beschränkte Zahl von Elektronen unter gegenseitiger Einwirkung darin wird bewegen können, und mit dem Anwachsen der Stromstärke schließlich einige der in Bewegung begriffenen Elektronen gezwungen sein werden, die Grenzen dieser Querschnitte zu überschreiten und in die Bereiche der einzelnen angrenzenden atomaren Kraftfelder zu geraten, wodurch daselbst unter Erzeugung von Joulescher Wärme gewöhnliche Leitung zustande gebracht wird. Mit anderen Worten: die Supraleitung muß notwendig einen oberen Grenzwert der Stromstärke haben.

1a. Temperaturabhängigkeit. Da sich ferner mit fallender Temperatur die Weiten der zwischenatomaren Strecken eines Supraleiters wegen der verminderten Schwingungsamplituden und der bei tiefsten Temperaturen so gut wie unverändert bleibenden Kompressibilität unbedingt vergrößern müssen, so liegt es wohl auf der Hand, daß es in diesem Falle einer größeren Stromstärke bedarf, damit unter gegenseitiger Einwirkung in Bewegung befindliche Elektronen aus den Querschnitten der zwischenatomaren Strecken in die Bereiche einzelner Atome, wie soeben geschildert, austreten sollen; mit anderen Worten: der Schwellenwert der Stromstärke wird mit fallender Temperatur einen größeren Wert annehmen, mit steigender Temperatur aus den gleichen Gründen fallen müssen.

2. Schwellenwert der magnetischen Feldstärke. In gleichfalls einfacher Weise läßt sich nach unserer Grundvorstellung auch die Existenz eines Schwellenwertes der zur Leiterachse transversal gerichteten, hinreichend großen magnetischen Kraft, die die Supraleitung vernichtet, erklären*. Denn ein sich bewegendes Elektron, das ja von einer solchen magnetischen Kraft nach dem allgemeinen Gesetz aus seiner Richtung abgelenkt wird, muß, wie soeben ausgeführt, gleichfalls bei hinreichend angewachsener Kraft die Grenzen der zwischenatomaren Strecken überschreiten und außerhalb derselben Wärme und Ohmsche Leitung erzeugen. Daß die hierzu hinreichende magnetische Kraft bekanntlich um so geringer zu sein braucht, je näher die Strombelastung an ihrem Schwellenwert für die gegebene

* Die Stromfädenrichtung ∥ zur Leiterachse gedacht.

Temperatur angelangt ist, also je mehr die zwischenatomaren Strecken von Elektronen besetzt sind, ist wohl nach dem obigen ohne weiteres klar.

Nun ist aber bekannt, daß auch ein longitudinales Feld bei hinreichender Größe die Supraleitung vernichtet. Dies ist aber auch zu erwarten, denn es muß doch angenommen werden, daß die Richtungen der Stromfäden im Zustand der Supraleitung obiger Auffassung nach durchaus nicht allgemein parallel der Leiterachse verlaufen werden, vielmehr muß ihr Weg einen geschlungenen Verlauf zwischen den Atomen nehmen, so daß die allermeisten Elemente dieses Weges sowohl in der Leiterrichtung wie auch senkrecht darauf endliche Richtungskomponenten aufweisen werden und somit das sich bewegende Elektron sowohl von einer zur Leiterachse transversalen, wie auch longitudinalen Kraft, wenn auch in verschiedenem Maße, beeinflußt werden muß.

Wie gesagt, eine erschöpfende, mit quantitativen Belegen versehene Untersuchung der in Frage stehenden Beziehungen wird hier nicht gegeben, jedoch genügt wohl das eben erörterte, um einzusehen, daß einer Erklärung der Erscheinung der Schwellenwerte sowohl der Strom- wie der Feldstärken auf Grund obiger Vorstellung von der Entstehungsweise des Supraleitvermögens keine prinzipiellen Schwierigkeiten im Wege stehen.

3. Abhängigkeit der Stromdichte vom Leiterdurchmesser. Nach unserer Vorstellung bewegt sich im Zustand der Supraleitung ein Elektron ununterbrochen in den bei tiefsten Temperaturen entstandenen, durchgehend hinreichend weiten zwischenatomaren Strecken, weil es auf diesem Wege den geringsten Widerstand seiner Weiterbewegung vorfindet. Wir denken uns nämlich, daß ein Leitungselektron, das unter dem Einfluß einer von außen angelegten Spannung in der Nähe dieses Weges in Bewegung begriffen ist und wohl in Ermangelung des letzteren — nach unserer Auffassung der gewöhnlichen Ohmschen Leitung — in ein benachbartes atomares Kraftfeld hineingeraten würde, nunmehr kraft des geringeren Widerstandes, dem es auf diesem Wege begegnet, natürlicherweise diesen jedem anderen vorziehen und sich darin weiterbewegen wird. Der Vorgang greift offenbar sofort immer weiter um sich, bis alle sich unter gegenseitiger Einwirkung bewegenden Leitungselektronen diesen Weg des geringsten Widerstandes eingeschlagen haben, solange freilich der der gegebenen Temperatur entsprechende Schwellenwert noch nicht erreicht ist. Und da ja dieser Weg durchaus als ein durchgehender gedacht ist, so ist wohl anzunehmen, daß Leitungselektronen, die sich einmal auf ihm befinden, in ihrer Weiterbewegung keine Veranlassung finden können, ihn zu verlassen, sowie jedem von außen auf sie ausgeübten Zwang, aus diesem Wege heraus-

zutreten, um einen weniger widerstandslosen einzuschlagen, einen gewissen Widerstand entgegenbringen werden.

Auf diese Weise könnte die Möglichkeit der Ausbildung einer Art Kamerlingh Onnesscher „festen Kanäle" gegeben sein.

Wir wollen aber untersuchen, welchen Einfluß die Größe des Leiterdurchmessers auf diesen Vorgang ausüben könnte. Zuerst ist hervorzuheben, daß der Weg der Supraleitung, den die Leitungselektronen einem anderen zwischenatomaren Wege vorziehen, durchaus kein beliebiger unter allen bei gegebener Temperatur ausgebildeten zwischenatomaren Wegen sein kann, vielmehr muß zu dieser Wahl ein bestimmter Grund vorliegen, der auch nicht schwer einzusehen ist. Es sind nämlich die in jedem, auch im reinsten Material vorhandenen geringen Unhomogenitäten der Struktur, die dazu Veranlassung geben müssen, daß die bei tiefsten Temperaturen ausgebildeten zwischenatomaren Strecken keine genau gleichen Weiten haben, woraus folgt, daß zum Weg der Supraleitung von den Leitungselektronen natürlicherweise diejenigen zwischenatomaren Strecken gewählt werden, die mit fallender Temperatur den in Bewegung begriffenen Leitungselektronen zuerst den ungehinderten Durchgang gewähren konnten, mit anderen Worten, die sich als die weitesten zwischenatomaren Strecken ergeben, wenn auch der Unterschied in den Weiten der allergeringste sein mag.

Nun ist aber klar, daß für zwei Leiter aus genau gleichem Material, aber von wesentlich verschieden großen Durchmessern, bei jeder gegebenen Temperatur die Wahrscheinlichkeiten des Vorfindens im einen oder in dem anderen Leiter der weitesten zwischenatomaren Strecken proportional zu deren Querschnittsflächen anzunehmen sind, so daß wohl der dickere Leiter die weitesten zwischenatomaren Strecken enthalten wird. Das bedeutet aber nach Ziffer 1, daß in zwei Leitern aus genau gleichem Material, aber mit verschieden großen Querschnittsflächen die Sprungpunkttemperatur sowie der Schwellenwert der Stromstärke im dickeren Leiter für jede gegebene Temperatur unter sonst gleichen Bedingungen stets höher sein wird als im dünneren, was auch von Kamerlingh Onnes gefunden wurde*.

Anders verhält sich aber die Sache bezüglich der Stromdichte. Da sich nämlich, wie aus obigen Auseinandersetzungen hervorgeht, nur ein bestimmter Teil der zwischenatomaren Strecken an der Supraleitung beteiligen könnte, so wird offenbar bei bedeutend verschiedenen Leiterdurchmessern im dünneren Leiter ein größerer Bruchteil seiner Quer-

* Comm. Leiden, Nr. 133, S. 16 u. 17.

schnittsfläche von der Supraleitung in Anspruch genommen, als es unter sonst gleichen Umständen für den dickeren Leiter der Fall wäre. Daraus ergibt sich aber, daß, genau gleiches Material vorausgesetzt, für die Stromdichte das umgekehrte Verhältnis resultieren müßte, als es sich für die Stromstärke ergibt, d. h. gleiches Material vorausgesetzt, müßte der Schwellenwert der Stromdichte in einem dünneren Leiter uns größer erscheinen als im dickeren, wie es auch von Kamerlingh Onnes beobachtet wurde*.

Dabei ist hervorzuheben, daß nach dieser Auffassung der Begriff der Stromdichte, insofern er eine gleichmäßige Verteilung der Stromfäden über den ganzen Leiterquerschnitt voraussetzt, im Zustande der Supraleitung seine Bedeutung verliert, und es kann hier nur von einer Strombelastung des ganzen Leiterquerschnitts, von einer Stromstärke und noch etwa von einer wenig aussagenden mittleren Stromdichte gesprochen werden, nicht aber von der Stromdichte in einer gegebenen Stelle des Leiterquerschnitts.

4. Wirkung elastischer Deformationen. Wie aus den Versuchen von Sizoo und Kamerlingh Onnes** hervorgeht, verschiebt sich die ganze Abfallkurve des Supraleiters im Gebiet der Supraleitung ziemlich parallel zu sich selbst, und zwar bei einer Dehnung in der Richtung nach höheren Temperaturen und bei einer Kompression in entgegengesetzter Richtung, so daß folglich jedesmal beide Kurven, mit und ohne Beanspruchung, sich kreuzen und die Sprungpunkttemperatur im gedehnten Zustande höher zu liegen kommt als im ungedehnten. Diese merkwürdigen Erscheinungen bedeuten, daß eine Dehnung des Materials im Zustande der Supraleitung die Leitfähigkeit steigert, eine Kompression sie herabsetzt, und somit hätten diese elastischen Deformationen im Zustande der Supraleitung entgegengesetzte Wirkung wie bei der gewöhnlichen Ohmschen Leitung. Dies Verhalten bietet wohl der Erklärung unüberwindliche Schwierigkeiten, solange man die Supraleitung nur als Grenzfall der Ohmschen Leitung betrachtet, aber sie fallen wohl prinzipiell weg, wenn man das oben angedeutete entgegengesetzte Zustandekommen beider Leitungsarten im Auge behält, sowie die Bedingungen berücksichtigt, die zur Vergrößerung der Stromstärke in beiden Fällen beitragen können. Eine durch Dehnung verursachte Vergrößerung der Atomabstände erschwert den Übergang der Elektronen von Atomgebiet zu Atomgebiet, welcher ja unserer

* Comm. Leiden, l. c.
** Comm. Leiden, Nr. 180b.

Auffassung nach mit der Ohmschen Leitungsart unzertrennbar verbunden ist, dagegen müßte, weil dabei die Weiten der zwischenatomaren Strecken längs des ganzen Leiters vergrößert werden, die Supraleitung unserer Auffassung nach dadurch gefördert werden. Daß dabei ein Teil der Atomabstände verkleinert wird, schadet wohl der Sache nicht, da, wie oben auseinandergesetzt, der feste Kanal der Supraleitung auch nur eines Teils der atomaren Zwischenräume zu seinem Bestehen braucht, die er sich eben zwischen den weitesten aufsucht.

Eine ganz analoge Erklärungsweise gilt mutatis mutandis für den Fall des allseitigen Druckes.

5. Wirkung der Beimengungen. Wie wir schon oben hervorgehoben haben, breitet sich im Zustand der Supraleitung der Strom nicht in Form von gleichmäßig über den Leiterquerschnitt verteilten Stromfäden aus, sondern findet in einem mehr oder weniger geschlungenen Kanal statt, der durch die weitesten zwischenatomaren Strecken geht. Haben sich nun in der unmittelbaren Nachbarschaft des fremden beigemengten Atoms zwischenatomare Strecken ausgebildet, deren Weiten geringer als anderswo sind, so geht der Kanal nicht durch diese Stellen, vermeidet sie vielmehr, wie es aus obigen Auseinandersetzungen wohl hervorgeht, und da die Beimengungen sich in geringem Maße vorfinden, so haben sie keinen merklichen Einfluß auf die Erscheinung.

Würde man die Beimengungen aber in größeren Mengen hinzufügen, so müßten sie auf das Entstehen der Supraleitung hemmend wirken, wie auch die Versuche von J. C. McLennan*, der Blei mit Cd-Zustäzen verunreinigte, deutlich zeigen: mit wachsenden Cd-Zusätzen verschob sich die Sprungpunkttemperatur des Bleies nach tieferen Temperaturen und fiel bei 5,19% Cd-Gehalt bis auf 6,8° K ab.

Sind aber die Beimengungen derart beschaffen, daß durch ihre Anwesenheit zwischenatomare Strecken entstehen, deren Querschnitte weiter sind als an den Stellen des Leiterquerschnitts, die keine fremden Atome enthalten, so wird nach obigen Auseinandersetzungen der Supraleitungskanal gerade durch diese Stellen, als diejenigen des geringsten Widerstandes, gehen und die Erscheinung wird durch Anwesenheit der Beimengung gefördert, d. h. die Sprungpunkttemperatur erhöht, die Schwellenwerte gesteigert.

---

* J. C. McLennan, C. D. Niven und J. C. Wilhelm, Phil. Mag. (7) 6, 678, 1928.

Somit ergibt sich, daß die Anwesenheit von Beimengungen in geringen Mengen die Erscheinung wohl fördern, aber keinesfalls ihr hinderlich sein kann.

Diese Betrachtungen genügen wohl, um die prinzipielle Bedeutung der eingeführten Grundvorstellung für die Theorie des Supraleitvermögens der Elemente klargelegt zu haben, wenn auch, wie oben bereits hervorgehoben, eine eingehende Erörterung der vielen und mannigfaltigen hier in Betracht kommenden Umstände an dieser Stelle nicht gegeben wird.

Es mögen hier nur noch einige Bemerkungen über die mögliche Beziehung der Sprungpunkttemperaturen der Supraleiter, ihrer Kristallform und der α/β-Werte zueinander folgen.

In den letzten Spalten der Tabelle 2 (I, S. 407) sind die Sprungpunkttemperaturen sowie die Kristallsysteme der Supraleiter angegeben worden. Wegen der geringen Genauigkeit, mit der die α/β-Verhältnisse bestimmt werden können, läßt sich kaum mit voller Sicherheit behaupten, daß zwischen der Reihenfolge der Sprungpunkttemperaturen der Supraleiter und derjenigen ihrer α/β-Werte tatsächlich der einfache Zusammenhang besteht, auf den der Parallelismus im Abfall der Zahlenwerte dieser Größen von Pb bis zum Tl laut unserer Tabelle schließen läßt, aber eine bestimmte Abhängigkeit in diesen Reihenfolgen läßt sich gewiß nicht verkennen.

Besonders klar scheint dieselbe bei den soeben erwähnten äußeren Gliedern der Supraleiterreihe zum Vorschein zu kommen. Daß gerade zwischen Pb und Tl der größte Unterschied in den Sprungpunkttemperaturen besteht, ist zuerst schwer verständlich, nachdem diese beiden Supraleiter am ähnlichsten zueinander gebaut zu sein scheinen. Wir haben aber in den Kristallformen der Supraleiter ein ganz klares Unterscheidungsmerkmal. So steht Pb nicht nur in bezug auf seine Sprungpunkttemperatur so sehr abseits vom Tl, wie auch von allen übrigen Supraleitern der Onnesschen Gruppe, sondern das ist auch in bezug auf seine Kristallform der Fall: Pb ist der einzige Supraleiter der Gruppe, der regulär kristallisiert, während alle übrigen entweder zum hexagonalen oder tetragonalen System gehören. In dieser Beziehung ist also der Abstand zwischen Pb und Tl ebenso bedeutend, wie zwischen ihren Sprungpunkttemperaturen, und auf Grund obiger Auseinandersetzungen über die Entstehungsweise der Supraleitung läßt sich wohl deuten, daß derjenige Supraleiter, welcher unter allen übrigen zur selben Supraleitergruppe gehörigen der geringsten Temperaturerniedrigung bedarf, um supraleitend zu werden, auch den regelmäßigsten Aufbau hat.

Es ist zu bemerken, daß auch Ta, das gleichfalls regulär kristallisiert, mit seiner Sprungpunkttemperatur gleich nach Pb kommt und somit diesen

Sachverhalt bestätigt. Jedoch sind diese Bemerkungen nicht etwa so zu verstehen, daß das Kristallsystem für das Eintreten der Supraleitung maßgebend werden kann. Vielmehr geht wohl aus obigen Auseinandersetzungen hervor, daß ungeachtet des noch so ideal regelmäßigen Atomaufbaues das Supraleitvermögen stets vermißt werden wird, wenn nicht die mit fallender Temperatur ausgebildeten zwischenatomaren Kanäle entsprechend hinreichend weit geworden sind, und erst unter dieser Bedingung kann in zweiter Linie auch eine möglichst große Regelmäßigkeit der Kristallstruktur fördernd wirken, indem sie etwa die Sprungpunkttemperatur erhöht, widrigenfalls muß aber ihr Einfluß belanglos bleiben. So ist auch zu deuten, daß z. B. Gold trotz der äußersten Reinheit der verwendeten Proben, die auch als tadellose Einkristalle zur Untersuchung kamen, auch bei 1,3° K* keine Andeutung von Supraleitung zeigte. Es geht aber aus dem Vorangehenden hervor, daß bei fortgesetzter Temperaturerniedrigung Gold wohl zum Supraleiter werden müßte, denn seine Kompressibilität liegt jedenfalls oberhalb der vorstehend besprochenen „Grenzkompressibilität", wie man schon am Ta sehen kann (vgl. Tabelle 1). Hiermit schließen wir unsere Betrachtungen ab.

Moskau, Physikalisches Institut der ersten Staatsuniversität, im Dezember 1929.

---

* W. Meissner, ZS. f. Phys. **38**, 647, 1926.

Bemerkung zur Ionentheorie der Nervenreizung.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1930.)

Es werden die Betrachtungen von A. V. Hill über die Bewegung von Ionen in einem elektrischen Felde zwischen zwei parallelen undurchlässigen Membranen im Zusammenhang mit der Theorie der Nervenreizung richtiggestellt.

W. Nernst* stellte als erster die Hypothese auf, daß die Ursache der Nervenreizung durch einen elektrischen Strom auf den durch den Strom hervorgerufenen Konzentrationsänderungen der in den flüssigen Bestandteilen der Nerven enthaltenen Ionen beruht. Nernst behandelte zuerst den Fall einer Ionenlösung, welche von einer Seite durch eine für die Ionen undurchlässige Membran begrenzt ist. Unter der Annahme, daß die Reizung dann erfolgt, wenn die Konzentration der Ionen an der Membran einen bestimmten kritischen Wert erreicht oder überschreitet, kommt Nernst durch Integration seiner Gleichungen zu dem folgenden Ausdruck für den Zusammenhang zwischen dem reizenden Strom i und der Zeit t, während welcher der betreffende Strom wirken muß, damit eine Erregung überhaupt eintritt.

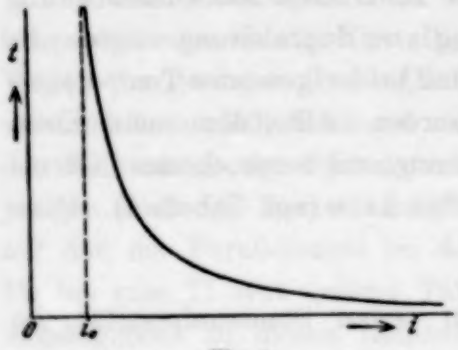


Fig. 1.

$$i = \frac{\text{Const}}{\sqrt{t}}. \tag{1}$$

Im großen und ganzen hat sich (1) als erste Annäherung bestätigen sassen. Für die Wiedergabe der Einzelheiten der Reizerscheinungen erwies lich aber (1) als unzulänglich**. Die experimentell gefundene Beziehung zwischen i und t wird nämlich durch eine Kurve von der in Fig. 1 dargestellten Art gegeben. Für $i \leqslant i_0$ wird $t = \infty$. Es gibt also einen minimalen Schwellenwert für den Reizstrom, unterhalb welchem auch bei beliebig langem Andauern des letzteren keine Erregung erfolgt. Dieser Umstand findet in (1) keinen Ausdruck. Nernst selbst vermutete schon,

---

* Göttinger Nachr., Math.-Phys. Klasse, 1899, S. 104; Pflügers Arch. **122**, 275, 1908.

** Vgl. L. Lapique, L'excitabilité en fonction du temps; Paris 1926. Auch Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie **9**, 245—284. Berlin, Springer, 1929.

daß eine strengere Behandlung des Problems von der Betrachtung von zwei undurchlässigen Membranen ausgehen muß. Die mathematische Behandlung dieses Falles wurde aber zuerst von A. V. Hill* gegeben.

Hill betrachtet eine Ionenlösung von der anfänglich homogenen Konzentration c, welche von zwei im Abstand a sich befindenden, parallelen, unendlich ausgedehnten und für die Ionen undurchlässigen Membranen begrenzt ist. Es wird explizite angenommen**, daß der reizende Strom nicht durch die Flüssigkeit fließt, sondern durch das umgebende Gewebe. Dieser Strom ruft in seiner Umgebung ein ihm proportionales Potentialgefälle hervor, welches die Ionen in Bewegung setzt und eine Anhäufung der letzteren an einer der Membranen bewirkt. In dem idealisierten Bilde von zwei parallelen Membranen wird die Richtung der elektrischen Kraft als senkrecht zu den Membranen angenommen, so daß ein eindimensionales Problem vorliegt.

Hill nimmt nun an, daß in der Lösung selbst, für die Ionenkonzentration, die gewöhnliche Diffusionsgleichung gilt:

$$k\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{\partial y}{\partial t} \tag{2}$$

(seine Gleichung A). Als Randbedingungen setzt er an:

$$-k\frac{\partial y}{\partial x} = \nu i \text{ für } x = 0 \text{ und } x = a, \tag{3}$$

wo ν eine von der Feldstärke unabhängige Konstante ist (seine Gleichung B). Als Anfangsbedingung gilt:

$$y = c \text{ für } t = 0 \tag{4}$$

(seine Gleichung C).

Aus diesen Ansätzen leitet nun Hill eine Formel ab, welche für die i—t-Kurve die in Fig. 1 dargestellte Gestalt ergibt. Dabei werden zwei Möglichkeiten betrachtet: erstens daß die Erregung dann eintritt, wenn eine kritische Konzentration erreicht wird, und zweitens die von Lapique eingeführte*** Annahme, nämlich: es ist nicht die Konzentration, sondern das Verhältnis der Konzentrationen an zwei bestimmten Punkten zwischen den Membranen für die Erregung maßgebend. Beides ergibt wesentlich dieselbe Formel.

Einer wichtigen Tatsache wird aber auch diese Theorie nicht gerecht: nämlich, daß die Erregung nur dann erfolgt, wenn der Reizstrom genügend

* Journ. Physiol. **40**, 190, 1910.
** A. V. Hill, l. c., S. 191.
*** l. c. S. 172.

schnell von Null bis zu $i > i_0$ ansteigt. Ist dieser Anstieg sehr langsam, so bleibt die Erregung aus, sogar wenn die Schwelle i_0 um ein Vielfaches überschritten wird.

Für die Erklärung dieser Tatsache sieht sich Hill gezwungen, noch andere Nebenhypothesen einzuführen (l. c., S. 209), was von Lapique als Einwand gegen seine Betrachtungen erhoben worden ist.

Nun aber wollen wir darauf hinweisen, daß, wenn auch gegen die rein mathematischen Ausführungen von Hill nichts einzuwenden ist, die von ihm als Ausgangspunkte gemachten Ansätze (2), (3) und (4) nicht den von ihm gemachten physikalischen Annahmen entsprechen.

Erstens gilt die Diffusionsgleichung (2) nur im Falle der Abwesenheit von äußeren auf die Ionen wirkenden Kräften. In Anwesenheit solcher Kräfte muß (2) noch durch ein Glied ergänzt werden* und erhält jetzt die Form:

$$k\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - v\frac{\partial y}{\partial x} - \frac{\partial y}{\partial t} = 0, \tag{5}$$

wo v der die Ionen treibenden Kraft, also gemäß den Hillschen Annahmen dem Strom i proportional ist:

$$v = \alpha i, \tag{5'}$$

und diejenige Geschwindigkeit bedeutet, welche ein Ion unter dem Einfluß der Kraft erhält**.

Zweitens gilt an jeder Membran, wie auch Hill sagt: Die durch Diffusion durch ein cm²/sec fortgeführte Menge von Ionen muß, wegen der Undurchlässigkeit der Membran, derjenigen Menge gleich sein, welche durch die Kraft gegen die Membran zugeführt ist. Sind y Ionen im cm³ vorhanden, und erhält unter der Einwirkung der Kraft βi jedes Ion die Geschwindigkeit v, so gehen durch ein cm²/sec vy Ionen hindurch, also wegen (5') $\alpha i y$, und nicht vi, wie Hill ansetzt. Als Randbedingungen müssen wir also haben:

$$-k\frac{\partial y}{\partial x} = \alpha i y \text{ für } x = 0 \text{ und } x = a, \tag{6}$$

also homogene Randbedingungen, und nicht inhomogene wie bei Hill.

Wir haben also jetzt anstatt des Gleichungssystems (2), (3) und (4) dasjenige (5), (6) und (4) zu integrieren, und dies führt zu ganz anderen Ergebnissen.

---

* Vgl. Riemann-Webers Differentialgleichungen der Physik. Herausgegeben von Ph. Frank und R. v. Mises, Band II, S. 256. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1925.

** Ist die Kraft gleich βi und ist γ die Beweglichkeit der Ionen, so ist $v = \gamma\beta i$, also $\alpha = \gamma\beta$.

Es ist mir nicht gelungen, das betreffende System allgemein zu integrieren. Einen prinzipiellen Unterschied sieht man aber sofort ein. Nach genügend langer Zeit ($t = \infty$) wird, wie in allen solchen Diffusionsproblemen, ein stationärer Zustand erreicht. In dem von Hill betrachteten Falle wird er durch

$$k\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0;\ -k\frac{\partial y}{\partial x} = vi \text{ für } x = 0 \text{ und } x = a \tag{7}$$

beschrieben, was eine lineare Verteilung

$$y = -\frac{vi}{k}x + \text{Const} \tag{8}$$

ergibt, wo die Integrationskonstante sich aus der Bedingung bestimmt, daß, wegen der Undurchlässigkeit der Membranen, die Gesamtmenge der Ionen der ursprünglichen Gesamtmenge gleich ist, also:

$$\int_0^a y\,dx = ca. \tag{9}$$

Dies ergibt endgültig:

$$y = c - \frac{vi}{k}\left(x - \frac{a}{2}\right), \tag{10}$$

was auch direkt aus Hills Formel auf S. 195 oben erhalten werden kann, wenn man dort $t = \infty$ setzt. Formel (10) zeigt nun, daß für genügend große i in einem gewissen Gebiete zwischen den Membranen $y < 0$ wird, was, wie schon Lapique (l. c., S. 181) betont hat, physikalisch sinnlos ist.

Das von uns zugrunde gelegte Gleichungssystem (5), (6) und (4) ergibt dagegen für den stationären Zustand:

$$k\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - v\frac{\partial y}{\partial x} = 0;\ -k\frac{\partial y}{\partial x} = vy \text{ für } x = 0 \text{ und } x = a, \tag{11}$$

was nach Berücksichtigung von (9) ergibt:*

$$y = \frac{ca\alpha ie^{\frac{\alpha i}{k}(a-x)}}{k\left(e^{\frac{\alpha i}{k}a} - 1\right)}, \tag{12}$$

also eine exponentielle Verteilung für y, wobei letzteres immer positiv ist.

Betrachten wir nun den Fall, daß i von Null an sehr langsam anwächst. Dann können wir den entstehenden Konzentrationszustand als eine Reihe

* Man beachte, daß v ein Vektor ist, welcher hier negativ ist, da wir dem von Hill betrachteten Falle entsprechend annehmen, daß die Kraft in der Richtung der Negativen x wirkt.

aufeinanderfolgender stationärer Zustände betrachten*, so daß für jeden Augenblick y durch (10) bzw. durch (12) gegeben ist, in welche Gleichungen für i der augenblickliche Wert einzusetzen ist. Während nun im Falle von (10) beim Anwachsen von i über alle Grenzen auch die Absolutbeträge von y und von dy/dx über alle Grenzen wachsen, und letzteres an jeder Stelle zwischen den Membranen, bleibt im Falle von (12) an der Stelle $x = a$ dy/dx stets kleiner als c/a.

Wird dagegen i plötzlich auf einen endlichen Wert gebracht, so wird bei genügender Größe dieses Wertes, wegen der Randbedingung (6), dy/dx an der Stelle $x = a$ sofort einen Wert annehmen können, welcher größer ist als ein vorgeschriebener Wert. Es gibt also eine Größe, nämlich dy/dx an der Stelle $x = a$, welche die Eigenschaft hat, einen gewissen Wert nur dann überschreiten zu können, wenn i genügend schnell anwächst. Nimmt man an, daß es diese Größe ist, welche die Erregung einleitet, so erhält man ohne weitere Zusatzannahmen den gewünschten Effekt. Natürlich ist diese Annahme physikalisch nicht begründet, aber ebensowenig ist diejenige von Lapique über das Verhältnis der Konzentrationen begründet. Wir betonen ausdrücklich, daß es sich hier gar nicht um die Aufstellung einer neuen Theorie der Nervenreizung handelt, sondern nur um den Hinweis darauf, daß die Hillschen Betrachtungen, welche ungeändert auch in die neuesten Lehrbücher übernommen werden**, physikalisch unhaltbar sind, und daß die richtige Fassung des Problems eine Revision der von Hill gemachten Schlüsse erfordert.

Daß auch in der hier gegebenen Fassung ein Schwellenwert für i existiert, läßt sich ohne Schwierigkeiten einsehen. Über den weiteren Verlauf der i—t-Kurve läßt sich ohne Kenntnis der Integrale des betrachteten Systems natürlich nichts weiter sagen.

Übrigens ist überhaupt die Berechtigung einer Annäherung der tatsächlichen Verhältnisse im Nerven durch ein Modell aus parallelen unendlich ausgedehnten Membranen sehr fraglich. Auch kann unseres Erachtens der Prozeß der Reizung von demjenigen der Fortpflanzung der Erregung nicht getrennt behandelt werden. Eine ausführlichere Mitteilung darüber wird a. a. O. geplant. Was aber die Eigenschaften der i—t-Kurve (Fig. 1) sowie die Abhängigkeit von der Plötzlichkeit des Anwachsens des Reizstromes anbetrifft, so möchten wir darauf hinweisen, daß diese Erscheinungen allein rein thermodynamisch beschrieben werden können,

* Vgl. N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **48**, 513, 1928; **53**, 107, 1929.

** Vgl. etwa W. M. Bayliss, Principles of General Physiology, S. 395. London, Longmans, Green and Co., 1927.

ohne Annahmen über deren eigentlichen Mechanismus, wenn man die von uns früher mehrfach behandelten Systeme mit mehreren Gleichgewichten betrachtet*. Betrachten wir etwa den Fall von Fig. 2, wo die F—λ-Kurve (l. c. II) in ihrer Abhängigkeit von dem äußeren Parameter η dargestellt ist. Aus den Ausführungen von l. c., I, S. 106, folgt, daß bei langsamer Veränderung von η das System, wenn ursprünglich im Zustande A, in diesem Zustande auch stets verbleiben wird, wie groß auch η werden mag. Bei schneller Veränderung von η geht aber das System in den Zustand B über, falls nur η die Schwelle η_3 erreicht oder überschreitet. Nach den Ausführungen von l. c. II, S. 240 bis 242, folgt, daß auch beim Überschreiten von η_3 der Parameter η den Wert $\eta > \eta_3$ für eine endliche Zeit behalten muß, damit ein Übergang in den Zustand B stattfindet. Weiter folgt aus denselben Ausführungen, daß die sich so ergebende η—t-Kurve die Gestalt der Fig. 1 hat, da mit wachsendem η auch $dF/d\lambda$ links von B wächst.

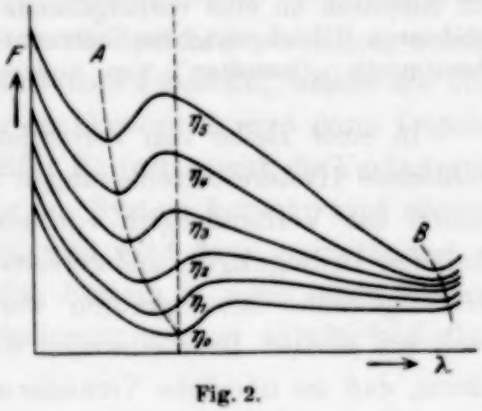


Fig. 2.

Wir betonen ausdrücklich, daß dies nur ein Hinweis ist auf die formelle Analogie zwischen den von uns untersuchten Hystereseerscheinungen und den hier diskutierten Phänomenen. Die tatsächlichen Verhältnisse sind wohl viel komplizierter. In Anbetracht der hier erwähnten Analogie darf man sich aber wohl fragen, ob die besprochenen Erscheinungen der Nervenreizung nicht etwa eher auf viel allgemeineren Prinzipien beruhen, welche sich in einer viel weiteren Klasse von physikalischen Systemen äußern, als auf der speziellen komplizierten Struktur der sie aufweisenden Gebilde.

East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Research Laboratories, Mai 1930.

---

* ZS. f. Phys. **53**, 102, 1929; **60**, 237, 1930. Zitiert entsprechend als l. c. I und II.

Über eine für die Biophysik interessante Art von Hysterese.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1930.)

In Anschluß an eine vorhergehende Arbeit wird ein heterogenes System mit mehreren Gleichgewichten betrachtet, welches die Eigenschaft besitzt, auf bestimmte „Gestalten" von äußeren Bedingungen „bedingt" zu reagieren.

In einer Reihe von vorhergehenden Abhandlungen* haben wir verschiedene Hystereseerscheinungen theoretisch untersucht, welche einerseits durch das Vorhandensein von mehreren Gleichgewichten bei gegebenen äußeren Bedingungen, andererseits durch die endliche Einstellungszeit des Gleichgewichts hervorgerufen werden können. Unter anderem äußert sich bei solchen Erscheinungen die Abhängigkeit von der Vorgeschichte darin, daß die nämliche Veränderung einer äußeren Bedingung im System verschiedene Veränderungen hervorrufen kann, je nach der Vorgeschichte des Systems. In II haben wir gezeigt, daß unter diesen Erscheinungen als Spezialfälle auch solche enthalten sind, welche rein formell die charakteristischen Eigenschaften der aus der Gehirnphysiologie bekannten „bedingten Reflexe" haben.

In II, § 7 wurde ein formales Schema eines aus sehr vielen Teilsystemen bestehenden heterogenen Systems angegeben, welches die Eigenschaft hat, nicht nur auf die Veränderungen von einzelnen äußeren Parametern „bedingt" zu reagieren, sondern auch auf ganz bestimmte Reihenfolgen oder Kombinationen von Veränderungen verschiedener äußerer Parameter. Dabei mußte angenommen werden, daß die Teilsysteme nicht nur quantitativ sondern auch qualitativ verschieden sind. Es soll hier gezeigt werden, daß dieselbe Eigenschaft auch solchen heterogenen Systemen eigen sein kann, deren Einzelteile nur quantitative Unterschiede aufweisen, qualitativ aber alle nach demselben Plan gebaut sind.

Der Beweis beruht auf den in l. c. V gemachten Betrachtungen. Wir sahen dort, daß schon ein homogenes System, welches zwei stabile Gleichgewichtszustände hat, die folgende Eigenschaft zeigen kann: Veränderung von zwei äußeren Parametern, η_1 und η_2, einzeln vorgenommen, bleiben auf das System ohne merklichen Einfluß. Veränderung von η_1 aber, gefolgt

---

* ZS. f. Phys. **53**, 102, 1929; **58**, 523, 1929; **59**, 562, 1930; **60**, 237, 1930; **61**, 511, 1930. Zitiert entsprechend als I, II, III, IV und V.

von einer Veränderung von η_2, bringt noch genügender Anzahl von Wiederholungen das System in den anderen Gleichgewichtszustand. In diesem Zustande ist die Veränderung von η_2 allein ohne Einfluß, wiederholte Veränderung von η_1 bringt aber das System wieder in den ersten Gleichgewichtszustand zurück. Für die Überführung des Systems aus dem ersten Gleichgewichtszustand in den zweiten ist die Reihentolge der Veränderungen von η_1 und η_2 wesentlich. Bei verkehrter Reihenfolge bleibt die Wirkung aus.

Ferner (l. c.V, S. 522) können wir uns ein System S vorstellen, welches aus einer sehr großen Anzahl von Teilsystemen s besteht, welche die oben besprochene Eigenschaft haben. Solch ein System S wird dann folgende Eigenschaft zeigen können (l. c. V, S. 523): Es ruft zuerst die Veränderung eines Parameters η_1 keine Veränderung im System hervor; wird aber η_1 auf eine bestimmte Größe η_1' gebracht, und wird dann η_2 verändert, so geht nach genügender Wiederholung das System in solch einen Zustand über, in welchem es auch durch Veränderung von η_1 allein beeinflußt

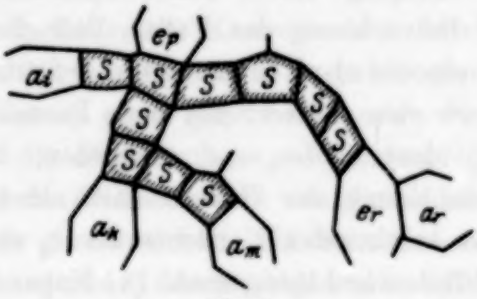


Fig. 1.

wird, aber nur im Moment, wenn bei seiner Veränderung η_1 durch den Wert η_1' durchgeht. Das System S kann in dieser Weise für eine bestimmte Größe η_1' von η_1 „empfindlich" gemacht werden*.

Wir betrachten nun ein heterogenes, zellenartig gebautes System. Wegen der Heterogenität des Systems wird im allgemeinen eine Veränderung der äußeren Umgebung nur in mehr oder weniger begrenzten Teilen des Systems, welche wir als a-Teile (Fig. 1) bezeichnen wollen, Veränderungen hervorrufen. Die Veränderung in den a-Teilen wird ihrerseits Veränderungen in anderen Teilen, e-Teilen (Fig. 1), hervorrufen. Diese e-Teile „reagieren" also auf die Veränderung der äußeren Umgebung indirekt vermittelst der a-Teile. Die spezielle Natur der Veränderungen in den a- und e-Teilen ist belanglos. Es handelt sich um gewisse physikalisch-chemische Ver-

* Im Prinzip handelt es sich in diesem Falle um ein System mit sehr vielen (im Grenzfall unendlich vielen) Gleichgewichtszuständen.

änderungen, wobei im allgemeinen die Veränderung in den a-Teilen ihrer Natur nach von derjenigen in den e-Teilen verschieden ist.

Wir nehmen ganz allgemein an, daß die Veränderung in einem a-Teil, welche durch eine gewisse Veränderung der äußeren Umgebung eingeleitet wird, mit der Bildung eines Stoffes, A-Stoffes, verbunden ist. Es kann deren auch mehrere geben. Die Reaktion in einem e-Teil ist mit der Bildung eines anderen Stoffes, des E-Stoffes, verbunden. Beide Stoffe diffundieren in die anderen Teile des Gesamtsystems.

Der Kürze halber nennen wir jede Veränderung der äußeren Umgebung „Einwirkung" und sprechen von der Einwirkung a_i, wenn diese Einwirkung eine Veränderung im Teil a_i (Fig. 1) hervorruft. Ebenso sprechen wir von der „Reaktion e_i".

Nun können die e-Teile entweder mit den a-Teilen in direkter Berührung stehen (a_r e_r in Fig. 1), oder aber es kann die Wirkung von a auf e durch Vermittlung von anderen Teilen, den S-Teilen, erfolgen. Der Fall, daß diese S-Teile diese Wirkung stets vermitteln können, ist ohne Interesse. Dagegen führt die Betrachtung des Falles, daß die S-Teile gerade von solcher Natur sind wie die oben betrachteten S-Systeme, zu interessanten Folgerungen, falls wir den A-Stoff mit dem Parameter η_1, den B-Stoff mit demjenigen η_2 identifizieren und annehmen, daß die durch A (η_1) hervorgerufene Veränderung der S-Teile darin besteht, daß der S-Teil bei Einwirkung einer bestimmten Konzentration c_i von A für die Wirkung der a-Teile auf die e-Teile durchlässig wird. Die Natur dieser Durchlässigkeit ist wiederum gleichgültig, da es sich hier um ein allgemeines Schema handelt.

Steht ein a-Teil in unmittelbarer Berührung mit einem e-Teil (a_r a_r, Fig. 1), so ruft die Einwirkung a_r immer die Reaktion e_r hervor. Wir sprechen von unbedingter Einwirkung und unbedingter Reaktion. Dagegen rufen die Einwirkungen a_i oder a_k nur dann die Reaktion e_r hervor, wenn alle dazwischen liegenden S-Teile für die bestimmten physikalisch-chemischen Wirkungen durchlässig sind, sonst aber nicht. Wir bezeichnen sie dann als neutrale Einwirkungen.

Betrachten wir nun, was geschieht, wenn wir etwa die zuerst neutrale Einwirkung a_i ausüben und dieser die unbedingte a_r folgen lassen. Bei der Einwirkung a_i diffundiert A aus a_i heraus, und es entsteht rings um a_i ein bestimmtes Konzentrationsfeld von A, welches sowohl räumlich wie auch zeitlich sich in einer ganz bestimmten Weise verändert. Die Einwirkung a_r ruft die Reaktion e_r hervor. Es wird daher e_r zum Diffusionszentrum von E, welches auch ein bestimmtes Konzentrationsfeld bildet. Wir betrachten den Fall, daß E im Vergleich mit A sehr schnell diffundiert

und fast sofort nach der Einwirkung a_r das ganze System erfüllt. Eine jede der zwischen a_i und e_r liegenden S-Zellen erfährt zuerst die Einwirkung von A, dann diejenige von E. Die Konzentration von A ist aber dabei in einem gegebenen Augenblick im allgemeinen für jede S-Zelle verschieden. Dabei hängt die Konzentration von A in der Umgebung einer bestimmten S-Zelle im Moment ab, in welchem die Diffusionswelle von E diese Zelle erreicht, nicht nur von der räumlichen Lage der Zelle, sondern auch von dem Zeitintervall zwischen dem Moment der Einwirkung a_i und derjenigen von a_r. Denn die entsprechenden Zeiten bestimmen die Anfangsbedingungen, welche die Lösungen der betreffenden Diffusionsgleichungen für A und E festlegen. Und die beiden Diffusionsfelder verändern sich auch, wie gesagt, mit der Zeit. Wiederholt man die ganze Prozedur mehrere Male und gibt darauf acht, daß die Einwirkung a_r jedesmal nach derselben Zeit Δt nach a_i folgt, so wird gemäß dem oben Ausgeführten jede S-Zelle für die ihrer Lage und dem Zeitintervall Δt entsprechende Konzentration von A empfindlich, indem sie jetzt bei der Einwirkung von A allein in der betreffenden Konzentration durchlässig wird. Denn während des ganzen Verfahrens erhält sie jedesmal einen Zusatz von E sofort nach einem Zusatz einer ganz bestimmten Konzentration von A. Üben wir also jetzt die Einwirkung a_i allein aus, ohne ihr a_r folgen zu lassen, so werden, da das Diffusionsfeld von A sich bei jeder Wiederholung räumlich und zeitlich gleich verhält, Δt Sekunden nach der Einwirkung alle S-Zellen zwischen a_i und e_r durchlässig, und es erfolgt also Δt Sekunden nach a_i die Reaktion e_r.

Betrachtet man aber das Konzentrationsfeld des von a_i herausdiffundierenden A nach einer Zeit $\Delta_1 t \gtrless \Delta t$, so ist die Konzentrationsverteilung eine andere wie diejenige, welche genau nach der Zeit Δt herrschte, und bei welcher die S-Zellen den Zusatz von E erhielten. Es kann wohl vorkommen, daß an Orten von einigen der S-Zellen A gerade die nötige Konzentration haben wird, um diese durchlässig zu machen. Aber da dies nicht für alle S-Zellen der Falle sein kann, werden einige undurchlässig bleiben und die Reaktion e_r also nur nach der Zeit Δt erfolgen.

Man sieht ebenso ein, daß, wenn man z. B. der Reihenfolge nach zuerst a_i, dann a_k ausübt und diesem a_r folgen läßt, und wenn man dieses Verfahren mehrere Male wiederholt, die Reaktion e_r nur nach Ausübung der Reihenfolge $a_i a_k$, aber nicht nach derjenigen $a_k a_i$, oder nach a_i oder a_k einzeln erfolgen wird. Denn die Gesamtverteilung der Konzentration von A in den beiden Fällen ist ganz verschieden. Im Falle daß A zuerst aus a_i herauszudiffundieren anfängt, und nachher aus a_k, sind die Anfangs-

bedingungen bei der Integration der Diffusionsgleichung für A ganz andere wie in den übrigen Fällen. Es ist also auch die Konzentrationsverteilung eine ganz andere. In dieser Weise können im System sehr komplizierte „Einwirkungsgestalten" differenziert werden, obwohl alle S-Zellen von derselben Beschaffenheit sind. Die Erscheinung beruht auf dem Umstand, daß einerseits für das Zustandekommen einer bedingten Reaktion eine ganze Gesamtheit von S-Zellen durchlässig werden muß, andererseits aber, daß bei einer bestimmten Einwirkungsgestalt jede der S-Zellen nur für solche Konzentrationen von A empfindlich wird, welche gerade bei der durch die Einwirkungsgestalt bestimmten Konzentrationsverteilung an dem Orte der betreffenden S-Zelle herrscht. Da im allgemeinen ein durch eine

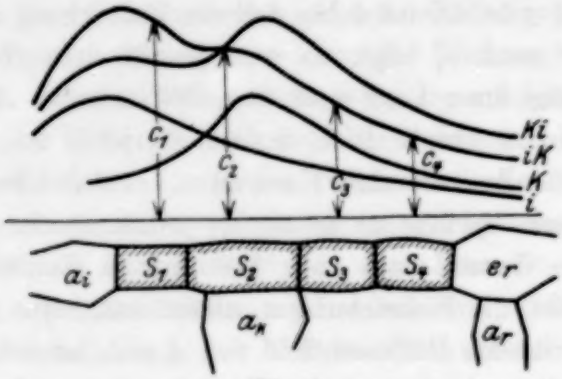


Fig. 2.

Einwirkungskombination hervorgerufenes Diffusionsfeld sich nicht aus den Diffusionsfeldern, welche durch die einzelnen Einwirkungen hervorgerufen werden, additiv zusammensetzen läßt, so muß man hier die Einwirkungskombination als Ganzheit betrachten.

Schematisch läßt sich der Sachverhalt durch Fig. 2 darstellen. Es sei die Verteilung von A bei der Einwirkung a_i allein durch die Kurve i dargestellt; bei der Einwirkung a_k allein durch die Kurve k; bei Aufeinanderfolge von zuerst a_i, dann a_k durch die Kurve ik; und endlich bei umgekehrter Reihenfolge durch ki. Üben wir nun wiederholt zuerst $a_i\,a_k$ und dann a_r aus, so wird für ein bestimmtes Zeitmoment S_1 für die Konzentration c_1 von A, S_2 für c_2 usw. empfindlich. Bei Ausübung von $a_i\,a_k$ allein werden also in einem bestimmten Zeitmoment alle vier Zellen, S_1, S_2, S_3 und S_4, durchlässig und die Reaktion e_r tritt ein. Übt man aber $a_k\,a_i$ allein aus, so wird zwar die Zelle S_2 durchlässig, weil sich die Kurven ik und ki hier zufällig schneiden; die anderen Zellen bleiben aber undurchlässig und die Reaktion e_r erfolgt nicht.

Wie gesagt ist in diesen Betrachtungen die Natur der Reaktionen in den a- und e-Teilen sowie die Natur der S-Teile belanglos. Wesentlich sind zwei Punkte: erstens die Fähigkeit der S-Teile, auf ganz bestimmte Größen des äußeren Parameters $\eta_1 (A)$ „bedingt" empfindlich zu werden, und zweitens die „lineare" Anordnung der S-Teile*. Der zweite Punkt ist wesentlich struktureller Natur. Der erste beruht auf dem Zusammenbau der S-Teile aus einer sehr großen Anzahl von s-Teilen, welche aber qualitativ alle gleich sind. Das Gesamtsystem kann auf verschiedenste komplizierte „Einwirkungsgestalten" bedingt reagieren, wenn nur eine genügend große Anzahl von S-Teilen vorhanden ist. Je größer diese Anzahl, je feiner entsprechend die S-Teile sind, desto kompliziertere Gestalten können vom System „differenziert" werden.

Für die Physik der unbelebten Welt können die hier gemachten Betrachtungen kaum mehr als bloße abstrakte Spekulationen gelten. In der Biophysik aber, bei Betrachtung von Gehirnerscheinungen, treten uns auf jeden Schritt solche Erscheinungen entgegen, welche mit den hier betrachteten eine große formale Ähnlichkeit haben. Die Physik solcher Erscheinungen ist noch im Keimzustande; naturgemäß wird man mit stark idealisierten, sehr vereinfachten Fällen anfangen, ehe man der komplizierteren Verhältnisse Herr zu sein versucht.

East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Research Laboratories, Mai 1930.

---

* Anmerkung bei der Korrektur: A. a. O. wird gezeigt werden, daß diese zweite Bedingung im allgemeinen nicht notwendig ist.

Ein besonderer Typus des Kathodenoszillographen.

Von **H. Norinder** in Upsala, Schweden.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1930.)

Verfasser beschreibt einen besonderen Typus von Kathodenoszillographen, der geeignet ist, unwillkürliche Spannungs- und Stromvariationen zu registrieren. Der Verfasser hat für diesen Zweck eine Schaltung im Kathodenrohr selbst entwickelt, wodurch gar keine Auslösevorrichtungen außerhalb des Kathodenrohres nötig sind. Außer Konstruktionseinzelheiten sind Beispiele von Messungen der Blitzentladungen und Wanderwellen gegeben.

Die modernen Kathodenoszillographen, welche die Messung und Registrierung von äußerst kurzdauernden Spannungs- und Stromschwankungen erlauben, sind als eine Weiterentwicklung der Braunschen* Röhre zu betrachten. Dadurch, daß man in der Braunschen Röhre den lichtempfindlichen Fluoreszenzschirm durch eine photographische Platte ersetzt, ist die Untersuchung von elektrischen Schwankungsvorgängen, die sich in $^1/_{100}$ milliontel Sekunde abspielen, ermöglicht worden.

Dufour** hat zuerst die Kathodenröhre zum Meßapparat dieser Art ausgebaut. Schon 1914 hat er seine erste Mitteilung darüber veröffentlicht. Eine ausführlichere Beschreibung seines Kathodenoszillographen hat Dufour*** im Jahre 1920 gegeben. Als Meßinstrument war der Oszillograph von Dufour ganz vollkommen und hat die Messung von Spannungsvariationen mit einer Dauer von 10^{-8} sec ermöglicht.

Der Oszillograph von Dufour war mit einer charakteristischen Eigenschaft behaftet, die in gewissen Fällen seine Anwendung begrenzt hat. Es war nur möglich, solche Vorgänge zu untersuchen, die vom Experimentator willkürlich ausgelöst werden konnten. Es gibt viele Erscheinungen, wobei es dem Experimentator gar nicht möglich ist, im voraus die Zeit zu bestimmen. Dazu gehören unter anderem die in Kraftleitungen auftretenden Wanderwellen, z. B. von Blitzen verursacht, oder die in der Radiotechnik vorkommenden Radiostörungen.

Infolgedessen sind besondere Formen von Kathodenoszillographen und Meßanordnungen entwickelt worden, welche die automatische Inbetriebsetzung des Dufourschen Oszillographen bei einer Störung auf verschiedene Weise ermöglichten.

---

* F. Braun, Ann. d. Phys. **60**, 552, 1897.
** A. Dufour, C. R. **158**, 1339, 1914.
*** A. Dufour, Journ. de phys. **1**, 147, 1920.

Die mit diesen Untersuchungen verbundenen Schwierigkeiten sieht man vielleicht am deutlichsten dann ein, wenn man die Bedingungen in Betracht zieht, welche z. B. bei der Untersuchung von Blitzüberspannungen auf einer Leitung gelten. Eine solche Überspannung wird durch nichts vorher angekündigt; der Oszillograph muß aber immer bereitstehen. wann sie auch eintreten mag.

Die Gesamtdauer eines solchen Impulses beträgt oft nur etwa 50 Mikrosekunden, und seine Front kann so steil sein, daß der Maximalwert in 5 bis 10 Mikrosekunden erreicht wird. Der Oszillograph und somit auch der Film im Oszillographen müssen gemäß der Erfahrung stundenlang für die Aufnahme des Wellenanstoßes bereitstehen. Die größte prinzipielle Schwierigkeit liegt darin, den Film vor Schwärzung durch das Kathodenstrahlbündel und von diesem Strahlenbündel herrührende sekundäre Schwärzungserscheinungen zu schützen. Man hat die Schwierigkeiten auf zwei grundsätzlich verschiedene Weisen zu vermeiden versucht.

Nach der ersten Methode wird die Kathodenröhre mit ihrem Strahlenbündel abgeschaltet gehalten und daraus erst durch den zu messenden Wellenanstoß entzündet. Dufour hat zuerst diese Methode benutzt, nach welcher die Kathodenröhre zugleich mit der beim Oszillographen ankommenden Welle in Betrieb gesetzt wird. Dufour benutzte dabei mechanisch oder in gewissen Fällen elektrisch gekippte Relaiskreise. Er hatte mit Impulsen, die vom Experimentator beliebig erregt wurden, sehr guten Erfolg.

Für kurzdauernde Vorgänge mit ungekannter Zeit für das Eintreffen von Impuls oder Welle lag es nahe, eine ähnliche Anordnung zu benutzen, bei der die mechanischen oder anderen mit einer gewissen Trägheit behafteten Relais durch Elektronenröhren ersetzt wurden. Eine derartige Lösung wurde von McEachron* und R. H. George** angegeben.

Nach der zweiten Methode hält man das Kathodenrohr während der ganzen Zeitdauer eingeschaltet, das Kathodenstrahlbündel wird aber verhindert, den photographischen Film zu erreichen, bis es durch ein besonderes Ablenkungssystem zwecks Registrierung auf den Film gerichtet wird.

Die Einschwenkung des Kathodenstrahlbündels zur Registrierung kann mittels einer außerhalb des Oszillographen befindlichen Relaisanordnung ausgeführt werden, welche von den Wanderwellen selbst ausgelöst wird. Eine solche außerhalb des Oszillographen befindliche Relaisanordnung

* K. B. McEachron, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng., Mai 1929.
** R. H. George, ebenda, Juli 1929.

ist von D. Gabor*, W. Rogowski und Wulf**, W. Krug***, K. Berger**** angegeben worden.

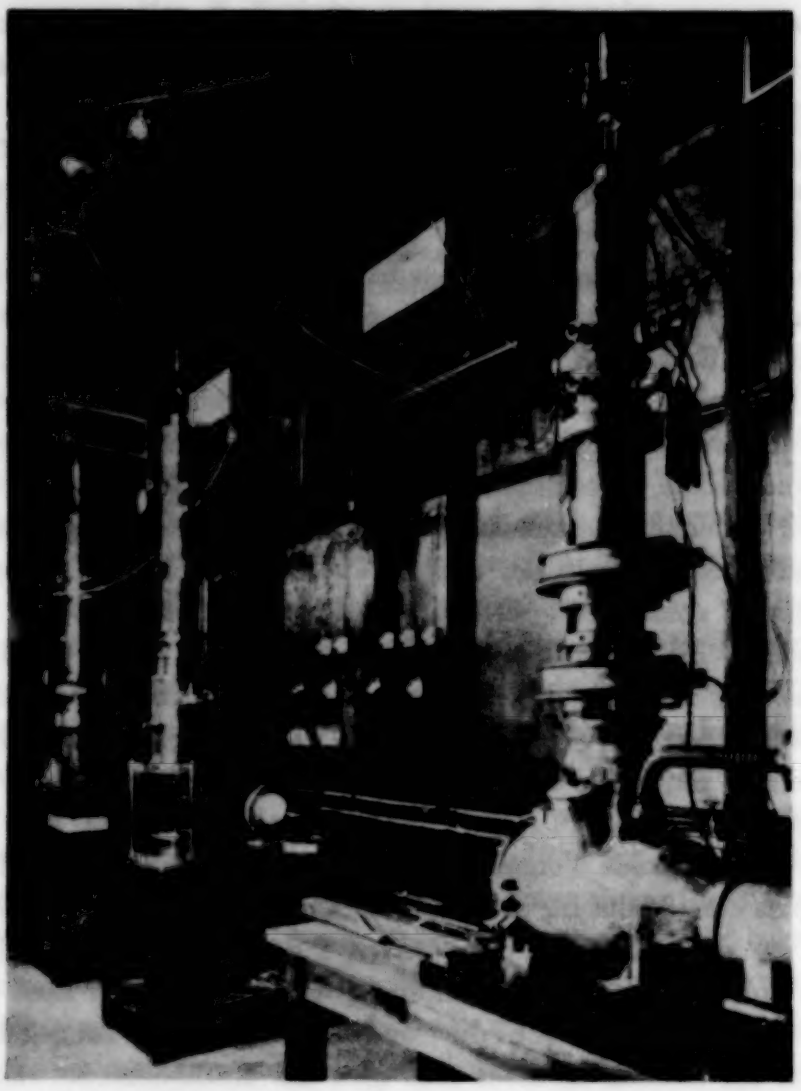


Fig. 1.

Der Verfasser† hat einen Oszillographen entwickelt, der sich grundsätzlich von den erwähnten Oszillographenformen unterscheidet, und bei dem ein äußerer Relaiskreis nicht mehr in Frage kommt. Die Anordnung,

* D. Gabor, Forschungshefte der Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen, Sept. 1927.

** W. Rogowski und O. Wolff, Arch. f. Elektrotechn. **21**, 645, 1929.

*** W. Krug, Elektrotechn. ZS. **50**, 687, 1929.

**** K. Berger, Bull. Schweiz. Elektrotechn. Ver. **21**, 688, 1928.

† H. Norinder, Teknisk Tidskr. **55**, Elektroteknik 1925, S. 152; Tekniska Meddelanden från Kungl. Vattenfallsstyrelsen, Ser. E, Nr. 14, Nov. 1927.

wodurch das Kathodenstrahlbündel von dem Wellenanstoß registrierfähig gemacht wird, befindet sich innerhalb des Oszillographen und bildet einen Teil des Ablenkungssystems.

Prinzipiell bringt es diese Anordnung mit sich, daß die dem Oszillographen aufgedrückte Welle ohne Störung etwa durch komplizierte Relaiskreise vollständig wiedergegeben wird. Die Bedeutung einer solchen Anordnung beim Ausnutzen von Stoßwellen und Spannungsschwankungen von einer Größe geringer als der einer Mikrosekunde ist ganz selbstverständlich und geht aus dem Folgenden näher hervor. Wenn man mit äußeren von Elektronenröhren zusammengesetzten Relaiskreisen arbeitet, hat man notwendigerweise mit Einschwingungsvorgängen zu rechnen. Diese wirken demgemäß störend auf die kurzdauernden Vorgänge, die aufgenommen werden sollen.

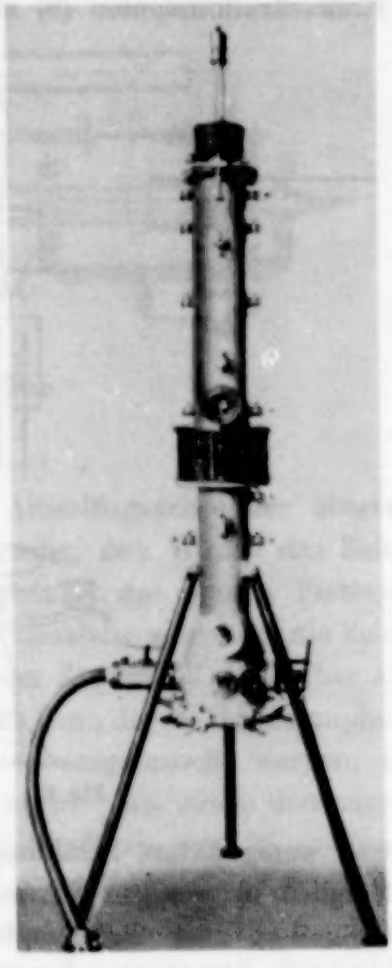


Fig. 2.

Das äußere Aussehen einiger vom Verfasser konstruierter Oszillographen geht aus Fig. 1 hervor, welche drei Oszillographen zeigt, die beim Schwedischen Staatskraftwerk, Versuchslaboratorium für Höchstspannungsuntersuchungen, in der Nähe von Upsala, konstruiert sind. Der Oszillograph ist ganz aus Metall hergestellt, mit Ausnahme des zwischen Anode und Kathode angebrachten Glasrohres. Fig. 2 zeigt einen ähnlichen Oszillographen, der in den Vereinigten Staaten im Laboratorium von Westinghouse Electric and Manufacturing Company in East Pittsburgh gebaut ist. Das Besondere am amerikanischen Oszillographen ist, daß er hauptsächlich aus geschweißtem Stahl verfertigt ist.

Ein Diagramm von dem Oszillographen des Verfassers ist in Fig. 3 abgebildet. Das von der Kathode (1) herkommende Kathodenstrahlbündel passiert eine wassergekühlte Anode (2). Unter ihr befindet sich ein doppeltes System von Kondensatorplattenpaaren (3), (5). Über dem niederen Kondensatorpaar ist eine Sperrelektrode (4) angeordnet. Weiter unten

im Rohre ist eine Metallscheibe (6) mit einem zentralen Diaphragma von ungefähr 2 mm Durchmesser befestigt. Unter diesem Diaphragma befindet sich noch ein Kondensatorplattenpaar (7). Das zuletzt erwähnte Plattenpaar ist mit einem Oszillatorenkreis von sinusförmigen oder von dreieckförmigen Spannungsvariationen in Verbindung gesetzt. Man kann auch das Kondensatorplattenpaar (7) mit einem Entladungskreis in logarithmischem Zeitmaßstab in Verbindung setzen. Eine oder mehrere Konzentrationsspulen (8) sind in der Nähe der zuletzt genannten Kondensatorplatten angebracht. Weiter unten im Rohre befindet sich der photographisch empfindliche Film (9).

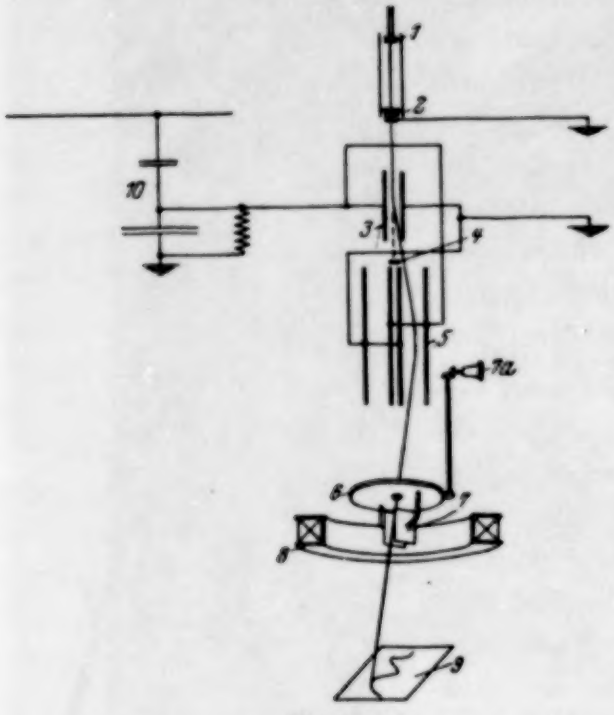


Fig. 3.

Die Wirkungsweise des Oszillographen geht ohne weiteres aus Fig. 3 hervor. Die oberen Ablenkungsplattenpaare sind z. B. mit einem Potentiometer (10) verbunden. Wenn dies ohne aufgedrückte Spannung ist, wird das Kathodenstrahlbündel das obere Kondensatorplattensystem zentral passieren und wird von der Sperrelektrode (4) gehemmt. Beim Auftreffen auf die Sperrelektrode entsteht zwar eine wenig diffuse Strahlung, welche, falls sie den Film erreichte, ihn lediglich in wenigen Sekunden schwärzen würde. Das Diaphragma (6) verhindert aber die hauptsächliche sekundäre Strahlung, den Film zu erreichen. Das unter der Sperrelektrode befindliche Kondensatorplattenpaar (5) ist, wie Fig. 3 zeigt, mit dem oberen Kondensatorplattenpaar (3) gekreuzt geschaltet. Die beiden Ablenkungssysteme sind weiter gegeneinander so abgemessen, daß ein von dem oberen Plattenpaar abgebogenes Elektronenstrahlbündel, wie die Figur zeigt, von dem unteren Paar wieder gerichtet und durch das Diaphragma gelenkt wird. Die Ablenkung kann leicht so bemessen werden, daß der Ausschlag der aufgedrückten Spannung proportional wird. Die beiden inneren Platten des niederen Systems verstärken das Zurückbiegungsfeld des unteren Platten.

paarsystems, wodurch die Gesamtlänge des Kathodenrohres kürzer sein mag. Diese Platten sind jedoch nicht notwendig.

Die außerhalb des Zeitkreises angebrachte Konzentrationsspule konzentriert nicht nur das Kathodenstrahlbündel, sondern verursacht auch einen Drehungswinkel gegen die Ausschlagsachse der Ablehnungsplattenpaare (3), (5). Die Konzentrationsspule verursacht einen anderen Drehungswinkel gegen die Ausschlagsachse der Zeitkreisplatten (7). Da der Ausschlags-

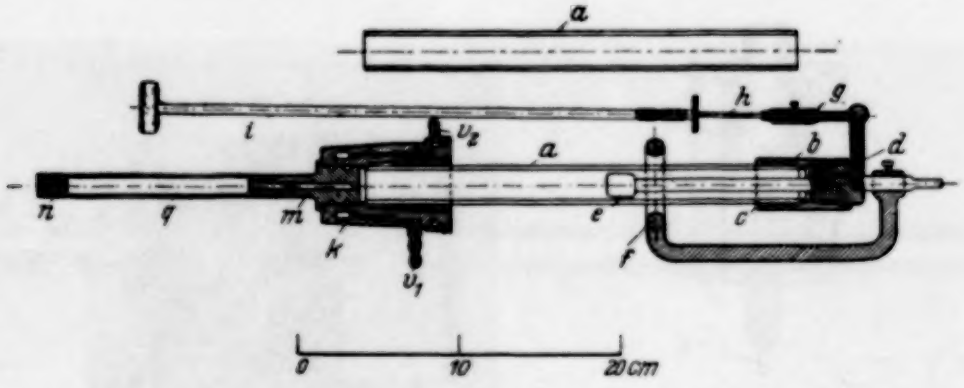


Fig. 4.

winkel der Zeitkreisplatten 90° gegen die Ausschlagsachse der oberen Plattenpaare sein muß, ergibt sich als notwendig, den Winkel der Zeitkreisplatten in Hinsicht auf den Ausschlagswinkel des oberen Plattenpaares nachzujustieren. Dafür hat man die Maßnahme getroffen, die Zeitkreisplatten von außen mittels eines konischen Zapfens (7a) drehbar zu machen. Für kleine Registriergeschwindigkeiten kann der im Oszillographen befindliche feste Film gegen einen rotierenden ausgetauscht werden, in welchem Falle man den Zeitkreis (7) nicht braucht. Mit einem derartigen rotierenden Film kann man leicht einen Zeitmaßstab von 25 μsec/mm erreichen.

Fig. 4 zeigt die Anordnung der Kathode und der Anode. Die Kathode ist leicht vertauschbar und ist mit einem Luftregulierungsventil, die Anode mit Wasserkühlung versehen. Zwischen Kathode und Anode befindet sich ein gerades Glasrohr, woran die Kathode bzw. Anode angekittet wird. Fig. 5 gibt einen der Kontaktzapfen wieder, die für die Zuleitung der Spannung zu den verschiedenen Ablenkungsplatten benutzt werden. Die Isolation besteht aus einem Zylinder (*a*) aus Bernstein oder Quarz, den man mittels Picein (*b*) dichtet, und der sich im Messingzapfen (*c*) befindet. Dieser wird in die entsprechende Fassung am Oszillographenrohr eingeschliffen.

Wenn es sich um äußerst kurzdauernde Vorgänge handelt, kann man sehr leicht durch besondere Maßnahmen in der Form von mit durchgehenden Stiften versehenen Glaszapfen und kurzen Platten die Eigenkapazität des Oszillographen herunterdrücken.

In Fig. 6 ist eine Filmkassette wiedergegeben, in welcher ein so langer Filmstreifen aufgerollt ist, daß mehrere Hundert von Expositionen ohne Öffnen des Oszillographen vorgenommen werden können.

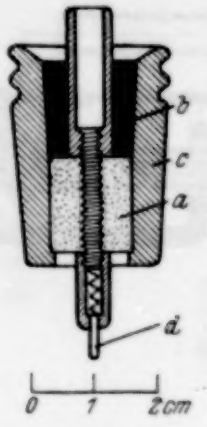


Fig. 5.

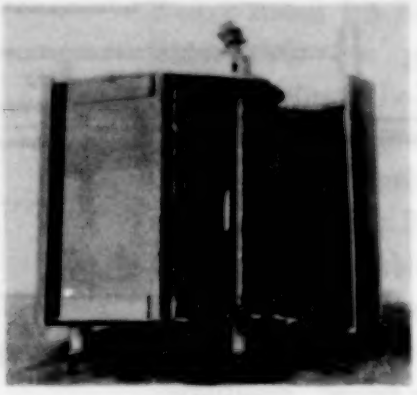


Fig. 6.

Eine schwache Schwärzung kann in gewissen Fällen den Weg durch das Diaphragma finden. Diese Schwärzung wird teilweise von langsamer beweglichen Elektronen im Rohre verursacht. Man hat eine Anordnung eingeführt, welche diese trägen Elektronen von den Strahlenbündeln wegfiltriert*.

Der beschriebene Kathodenoszillograph hat sich sehr gut im praktischen Betrieb bewährt. Schon im Jahre 1925 war es dem Verfasser** möglich, Blitzüberspannungen auf einer Kraftfernleitung während voller Betriebsspannung aufzunehmen. Später wurde das Instrument für Untersuchungen*** von natürlichen Wanderwellen auf Kraftleitungen angewendet. In den Vereinigten Staaten wurde der Oszillograph für umfassende

---

* O. Ackermann, A Cathode Ray Oscillograph with Norinder Relay. Presented at the Winter Convention of American Institute of Electrical Engineers. New York, 27. bis 30. Januar 1930.

** H. Norinder, Teknisk Tidskr. **55**, Elektroteknik 1925, S. 152.

*** H. Norinder, The Cathode Ray Oscillograph as used in the study of lightning and other surges on transmission Lines Presented at the Winter Convention of the American Institute of Electrical Engineers. New York, 13. bis 17. Februar 1928.

Untersuchungen* von Wanderwellen auf Kraftleitungen benutzt. Bei einigen von diesen Untersuchungen wurde das Instrument mit gutem Erfolg in einen beweglichen Oszillographenwagen eingebaut.

Um die Anwendungsmöglichkeiten des Instruments etwas näher zu erläutern, sind hier einige typische Oszillogramme wiedergegeben.

In Fig. 7 sind einige Schaltwellenvorgänge auf einer Kraftleitung von 20 kV und 45,6 km Länge angegeben. Das Oszillogramm ist in folgender Weise erhalten worden. Die drei zur Kraftleitung gehörenden Phasen-

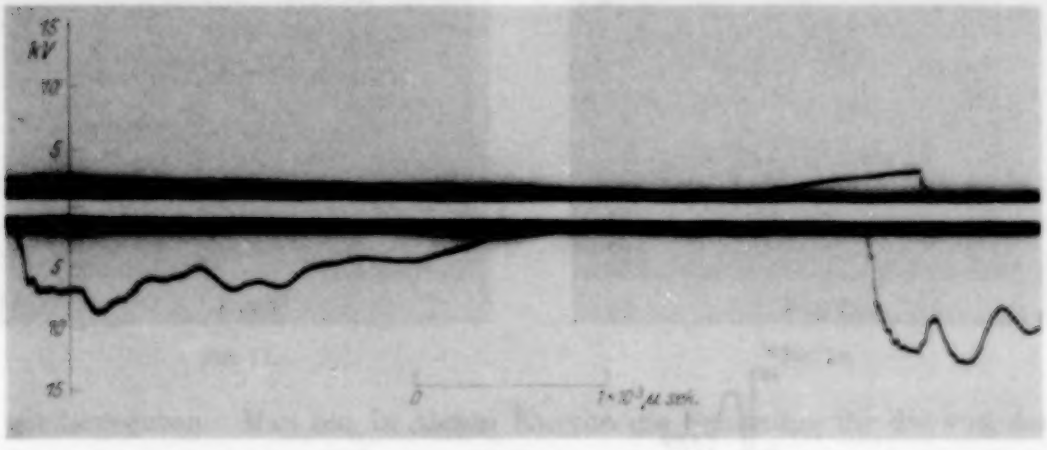


Fig. 7.

leitungen sind kapazitiv über den Kathodenoszillographen verbunden. Das Oszillogramm gibt also die dissymmetrische Spannung wieder, die entsteht, wenn die 45,6 km lange Leitung durch einen Schalter unter Wechselspannung eines Transformators gesetzt wird. Derartige Schaltwellen verlaufen sehr langsam, und man braucht keine besonders hohe Registriergeschwindigkeit zu benutzen. In Fig. 7 ist nur die Hälfte des ganzen Oszillogramms wiedergegeben.

Die Forderung der Registriergeschwindigkeit wird eine ganz andere, wenn es sich z. B. um die Aufgabe handelt, das Eindringen der Wanderwellen in Spulen zu untersuchen. Für derartige Untersuchungen müssen Wanderwellen mit steilen Fronten angewendet werden. In Fig. 8 ist die Registrierung von einer Wanderwelle, die von einem regulierbaren Impulsgenerator stammt, wiedergegeben. Diese und viele der folgenden

* C. L. Fortescue, A. L. Atherton, J. H. Cox, Theoretical and Field Investigation of Lightning. Presented at the Winter Convention of the American Institute of Electrical Engineers, New York, 28. Januar bis 1. Februar 1929; H. J. Cox, Edward Beck, Lightning on Transmission Lines. Cathode Ray Oscillograph Studies. Presented at the Winter Convention of the American Institute of Electrical Engineers. New York, 27. bis 31. Januar 1930.

Oszillogramme sind so aufgenommen, daß man für die Zeitachse des Oszillographen sinusförmige Oszillationen von einem regulierbaren Oszillatorenkreis angewendet hat.

Eine derartige Form für die Zeitachse kann bei einer vorläufigen Betrachtung etwas unbequem und unzweckmäßig erscheinen. Wenn man

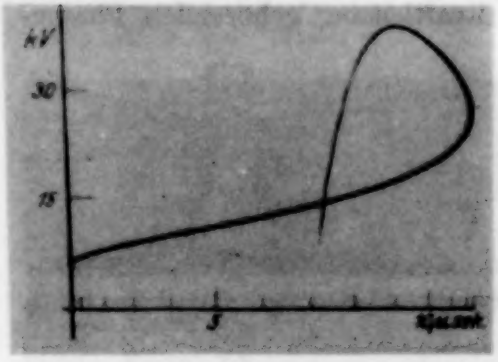


Fig. 8.

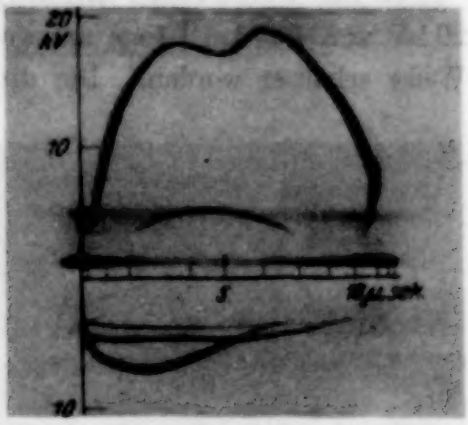


Fig. 9.

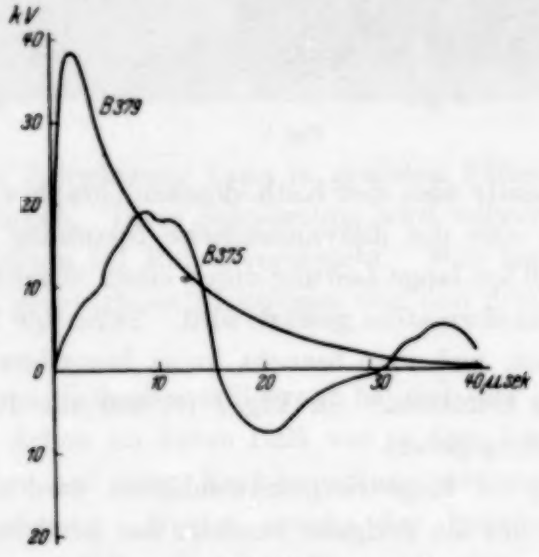


Fig. 10.

aber die Frequenz des Oszillators im Verhältnis zu dem zu untersuchenden Phänomen einstellt, kann der sinusförmige Zeitmaßstab ebenso vorteilhaft sein wie der logarithmische. Besonders ist die Methode mit einem Oszillatorenkreis und sinusförmiger Spannung vorteilhaft, wenn man Erscheinungen zu untersuchen hat, von deren Zeitdauer nichts im voraus bekannt ist. Dies ist z. B. die Regel für atmosphärische Überspannungen auf Kraftleitungen. Wenn diese während mehrerer Perioden dauern, können sie ohne Schwierigkeiten mit dem Oszillographen aufgenommen werden.

Fig. 9 illustriert die oben in Fig. 8 gegebene Wanderwelle, nachdem sie die halbe Windungszahl eines Transformators passiert hat. Die beiden in Fig. 8 und 9 dargestellten Kurven sind im linearen Zeitmaßstab in Fig. 10

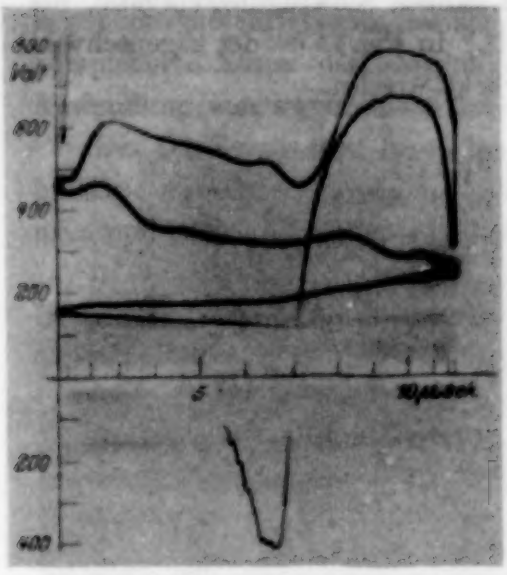


Fig. 11.

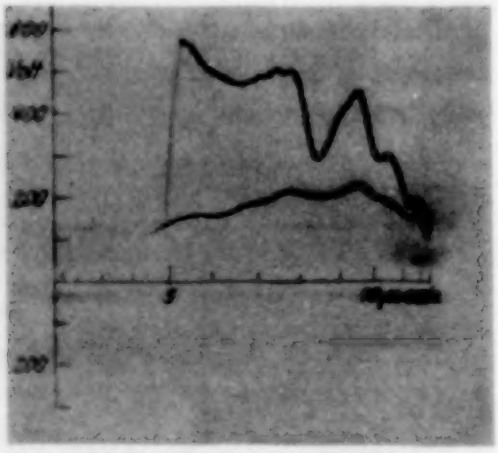


Fig. 12.

wiedergegeben. Man hat in diesen Kurven die Spannung für die von der Sperrelektrode in der Nähe von Null abgeschirmte Spannung interpoliert.

Einige weitere Registrierungen von Spannungskurven in Transformatorenwindungen sind in Fig. 11 und 12 abgebildet. Die beiden letzt-

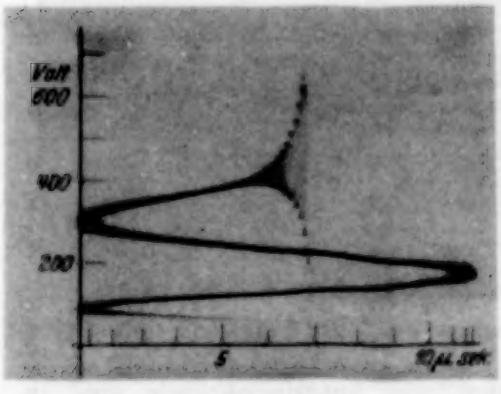


Fig. 13.

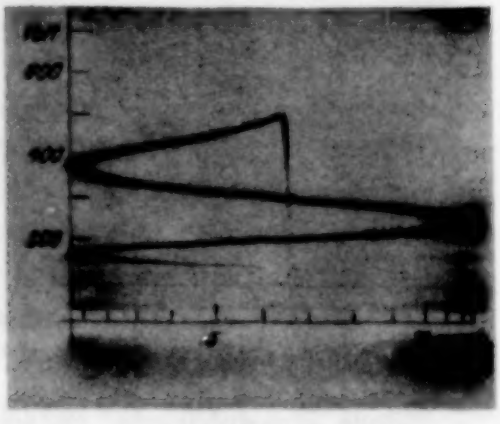


Fig. 14.

genannten Figuren zeigen, daß der Oszillograph sich für die Aufnahmen von sehr verwickelten Phänomenen sehr gut eignet. Wie Fig. 12 zeigt, hat man nur einen geeigneten Zeitmaßstab zu wählen, was durch die Regulierung der Oszillatorfrequenz sehr einfach ist.

Der Eigenschwingungsvorgang in einem Entladekreis, aus einer Kapazität und einem Ohmschen Widerstand bestehend, ist in Fig. 13 und 14 wiedergegeben. In Fig. 13 ist der Kreis nur mit sehr schwacher Dämpfung versehen, und man erkennt genau den ganzen Schwingungsvorgang, der sich in etwa 1 milliontel Sekunde abspielt. In Fig. 14 ist der Eigenschwingungsvorgang des Kreises ganz unterdrückt worden.

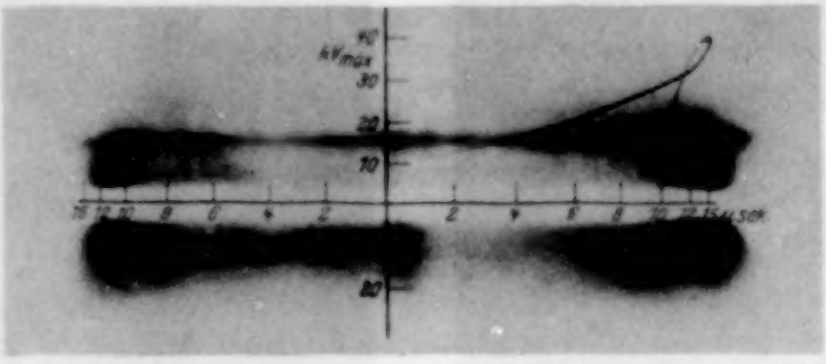


Fig. 15.

Eine von Blitzen verursachte Blitzüberspannung oder natürliche Wanderwelle auf einer unter Betrieb stehenden Kraftleitung ist in Fig. 15 wiedergegeben. Im allgemeinen haben derartige Überspannungswanderwellen nicht so kurze Dauer wie die hier wiedergegebene. Die Expositionsdauer des Films war in diesem Falle 15 Minuten.

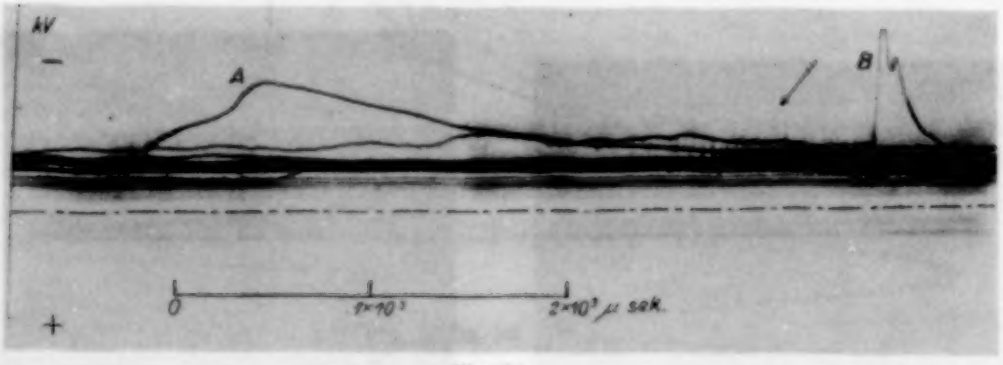


Fig. 16.

Einige atmosphärische Blitzstörungen von Antennenkreisen sind in Fig. 16 und 17 dargestellt. Aus den Kurven geht hervor, daß diese atmosphärischen Störungen sehr kompliziert sein können. In Fig. 16 hat man zwei Entladungen mit höheren Amplituden, *A* und *B*, wovon die letztere während ungefähr $^1/_{1000}$ sec von Partialentladungen vor sich gegangen ist (durch den Pfeil in Fig. 16 angedeutet).

Die Kurven von Fig. 17 weisen sehr ausgeprägte überlagerte Hochfrequenzphänomene auf. Man sieht dies ganz besonders an den Kurven *A* und *B* in Fig. 17. Die erwähnten Beispiele zeigen die Anwendungsmöglichkeiten des beschriebenen Oszillographen auf derartigen Gebieten, wo die komplizierte Natur der abzubildenden Phänomene jede Möglichkeit der Anwendung von irgendeinem äußeren Relaiskreis ausschließt.

Der Oszillograph ist im Gebrauch sehr einfach. Er kann stundenlang in Expositionslage betrieben werden. Als einzige Vorsichtsmaßregel hat man nur nach einer gewissen Schwärzung den Film auszutauschen. Die

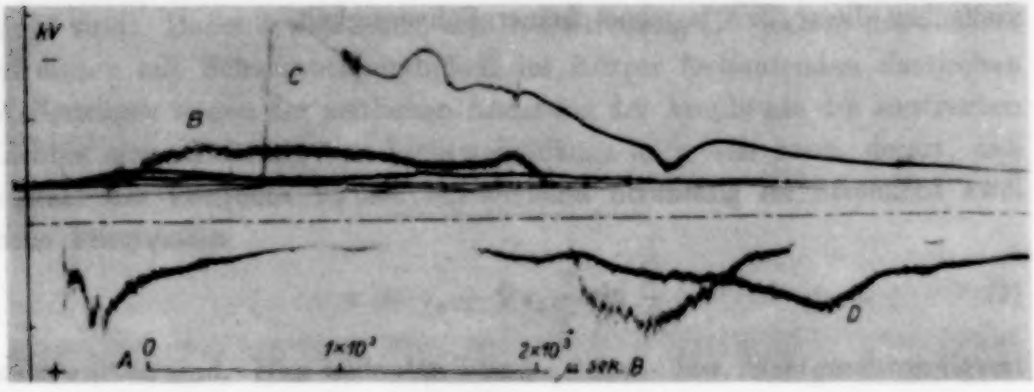


Fig. 17.

Größe dieser Schwärzung beruht teilweise auf der Stromintensität und der Beschleunigungsspannung, mit welchen man das Kathodenrohr betreibt.

Die oben mitgeteilten Oszillogramme sind gewöhnlich mit einer Beschleunigungsspannung von 45 kV und mit einer Stromstärke von 0,4 mA an der Kathodenröhre aufgenommen. Diese Werte haben sich sehr gut bewährt und geben mit einer Anodenöffnung von 1 mm Durchmesser eine geeignete Intensität des Strahlenfleckes. Ohne Schwierigkeit kann man für Spezialzwecke die Intensität viel höher treiben als in den hier oben gegebenen Beispielen.

Wenn man, wie in Fig. 16 bis 17, eine mit 6000 Umdrehungen/Minute rotierende Trommel mit Film verwendet, kann man denselben Film während einer Stunde in Expositionslage ausnutzen. Alle während dieser Zeit auf den Oszillographen auftreffenden Spannungsimpulse werden aufgenommen und registriert.

In vielen Fällen ist es bequem und auch zwecks höherer Registriergeschwindigkeit notwendig, mit stillstehendem Film zu arbeiten. Die meisten hier oben vom Verfasser wiedergegebenen Oszillogramme sind in dieser Weise aufgenommen.

Wegen größerer Ausdehnung der sekundären Strahlung, die durch die Anwesenheit von pulsierender Spannung auf die Zeitablenkungsplatten verursacht wird, breitet sich die Schwärzung ein wenig kräftiger als bei rotierendem Film aus. Es besteht jedoch keine Schwierigkeit, den stillstehenden Film während 10 Minuten in Exponierungslage zu halten, und doch werden Phänomene leicht aufgenommen, deren Spannungsvariationen während eines Bruchteils von einer Mikrosekunde verlaufen. Der Verfasser hat einen Oszillographen konstruiert, der unter den angeführten Bedingungen, dank dem großen Filmmagazin, fortdauernd, ohne Öffnen für Filmaustausch, während 10 Stunden betrieben werden kann. Ein Vervielfachen dieser Zeit begegnet keiner Schwierigkeit.

Über Änderung der Wellenlänge bei Lichtzerstreuung in Kristallen.

Von E. Gross in Leningrad.

(Eingegangen am 11. Juni 1930.)

Vielfach ist darauf hingewiesen worden, daß molekulare Lichtzerstreuung mit Dichteschwankungen verknüpft ist, welche durch elastische Schwingungen, die nach Debye* im festen Körper stets stattfinden, bedingt sind. Dabei erweist sich, daß bei Streuung (Reflexion) des Lichtes an diesen mit Schallgeschwindigkeit im Körper fortlaufenden elastischen Wellenzügen wegen der zeitlichen Änderung der Amplitude des zerstreuten Lichtes eine Änderung der Lichtwellenlänge auftreten kann, derart, daß anstatt der Frequenz ν_0 der auffallenden Strahlung im Streulicht zwei neue Frequenzen

$$\nu = \nu_0 \pm 2\,\nu_0 \frac{v}{c} \sin \frac{\Theta}{2} \tag{1}$$

zu erwarten sind. Hier bedeuten v und c Schall- bzw. Lichtgeschwindigkeit im Körper und Θ den Winkel zwischen den auffallenden und zerstreuten Lichtstrahlen.

Auf die Bitte von Herrn Prof. L. Mandelstam, der diese Feinstruktur des zerstreuten Lichtes schon längst vorausgesagt hat**, diese theoretische Aussage am kristallinischen Quarz zu prüfen, habe ich Versuche angestellt mit der Absicht, diese Erscheinung zu beobachten und die erwartete Zerspaltung festzustellen.

Das Licht eines Quecksilberbogens mit Wasserkühlung λ 4358 Å wurde mittels eines Kondensors auf ein großes Stück sehr reinen Quarzes konzentriert. Das unter 90° zerstreute Licht wurde mit einem Stufengitter (30 Stufen) untersucht. Lange Aufnahmezeiten (etwa 80 Stunden), die durch äußerst geringe Intensität des zerstreuten Lichtes bedingt waren, haben die Schwierigkeiten des Experiments bedeutend gesteigert. Die Änderung des Atmosphärendrucks und der Temperatur (trotzdem das Stufen-

---

* P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912.

** Siehe z. B. L. Mandelstam, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges., Phys. Teil **58**, 831, 1926; L. Mandelstam, G. Landsberg und M. Leontowitsch, ZS. f. Phys. **60**, 334, 1930. Auch L. Brillouin (Ann. de phys. **17**, 88, 1922) hat in seiner Arbeit über die Lichtzerstreuung an elastischen Wellen die Beziehung (1) abgeleitet.

gitter vor Temperaturschwankungen geschützt war) hatte eine gewisse Verwaschenheit der Aufnahme zur Folge.

Auf Grund einiger von mir gemachten Aufnahmen scheint es möglich, gewisse Folgerungen zu ziehen, über die ich hier kurz berichten möchte.

Die Linien des vom Quarz zerstreuten Lichtes sind breiter als die der auffallenden Strahlung. Die zerstreute Strahlung scheint nicht aus einer Linie zu bestehen. In den Aufnahmen können einzelne Maxima unterschieden werden, die gegen die auffallende Wellenlänge verschoben sind*. Die ursprüngliche Linie ist in einigen Aufnahmen auch vorhanden, doch schwächer als die verschobenen Linien. In einigen Aufnahmen scheint sie zu fehlen. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß es nicht leicht ist, sich von falschem Licht vollkommen zu befreien. Insgesamt sind Andeutungen von vier Linien zu verzeichnen, von denen zwei besser zu sehen sind.

Die Bestimmung von Wellenlängen mit einem Stufengitter ist bekanntlich nicht eindeutig. Bei gewisser Zuordnung kann man für die besser sichtbaren Maxima Wellenlängendifferenzen erhalten (etwa 0,180 Å), die mit der theoretischen (etwa 0,187 Å) gut übereinstimmen. Die beiden anderen Maxima könnten dann als Linien mit doppeltem Abstand interpretiert und vielleicht als Obertöne aufgefaßt werden.

Diese Ergebnisse scheinen den gesuchten Effekt zu bestätigen.

Die Wiederholung der Versuche mit anderen Mitteln und die Prüfung der Abhängigkeit der Zerspaltung vom Streuwinkel Θ sind im Gange.

Die Folgerung, die Bogros und Rocard** aus ihren Versuchen über die Abwesenheit einer solchen Erscheinung machen, scheint nicht zutreffend zu sein. Weder bei kritischer Opaleszenz in einem Gemisch von zwei Flüssigkeiten, die durch Verstärkung langsam fortschreitender Konzentrationsschwankungen verursacht ist, noch bei kritischem Zustande Dampf-Flüssigkeit, bei welchem die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Dichteschwankungen (und folglich der Schallgeschwindigkeit) gemäß der Bedingung $dp/dv = 0$ gering werden muß, ist eine merkliche Zerspaltung der zerstreuten Linien zu erwarten.

In diesem Zusammenhang konnte ich bei Versuchen mit optischem Glas etwaige Zerspaltung oder Verbreiterung der zerstreuten Linie nicht beobachten, wie es auch zu erwarten war: nach Raman*** ist die erhöhte

---

* Bei der geringen Schwärzung der Aufnahmen kommen die Feinstrukturkomponenten der Linie λ 4358 Å nicht in Betracht.

** A. Bogros und Y. Rocard, Journ. de phys. et le Radium **10**, 72, 1929.

*** C. V. Raman, Molecular diffraction of light, S. 85. Kalkutta 1922. C. V. Raman, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 185, 1927.

Lichtzerstreuung in festen amorphen Stoffen, auch wie in Flüssigkeiten, durch lokale Dichte- oder Konzentrationsunregelmäßigkeiten bedingt, doch müssen sie hier als „unbeweglich" betrachtet werden*.

Eine ausführliche Beschreibung der Versuche wird in einer anderen Mitteilung gegeben werden.

Dem Direktor des Optischen Staatsinstituts, Herrn Prof. D. Roschdestwensky möchte ich für sein großes Interesse an dieser Arbeit, seine wertvollen Ratschläge und ständiges Entgegenkommen bei Ausführung der Versuche herzlich danken.

Herrn Prof. L. Mandelstam, dessen Ideen diese Experimente zu bestätigen scheinen, und auf dessen Anregung ich sie angestellt habe, möchte ich für sein reges Interesse an meinen Versuchen und wertvolle Diskussion ihrer Ergebnisse herzlichen Dank sagen.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut, Mai 1930.

---

* Die Zerspaltung kann selbstverständlich auch nicht auftreten, wenn die Erhöhung der Lichtzerstreuung in Glas durch Beimischungen verursacht ist.

Zur Frage der Abnahme der Lichtgeschwindigkeit.

Von **V. S. Vrkljan** in Zagreb.

(Eingegangen am 12. Mai 1930.)

Es wird die allgemein-relativistische Interpretation der Gheury de Brayschen Vermutung über die Änderung der Lichtgeschwindigkeit versucht.

Vor mehr als zwei Jahren hat M. E. J. Gheury de Bray* die Vermutung ausgesprochen, daß sich die Lichtgeschwindigkeit in den letzten fünfzig Jahren vermindert hat, sonst könnte man die systematischen Abweichungen (und zwar die Abnahme) der Lichtgeschwindigkeit in den heutigen Messungen gegen frühere Messungen nicht verstehen. Ja noch mehr, auf Grund der Angaben verschiedener Messungen konnte Gheury de Bray 4 km/sec als mittlere jährliche Abnahme der Lichtgeschwindigkeit in den letzten 50 Jahren berechnen.

Wenn diese Angaben als wirkliche Tatsachen anerkannt werden können, was aber doch zurzeit mit größter Zurückhaltung aufzunehmen ist, so scheint mir dies nur durch die allgemeine Relativitätstheorie verständlich zu sein. Denn nach der klassischen Physik müßte man zur Klärung einer solchen Tatsache annehmen, daß sich die Eigenschaften des klassischen Äthers fortwährend ändern, was aber auf Grund der klassischen Physik nicht verständlich ist. Wenn man trotzdem als eine ad hoc aufgestellte Hypothese annehmen wollte, daß sich die Eigenschaften des Äthers im Laufe der Zeit ändern, so würde dies nicht minder sonderbar klingen, als wenn man sagen würde, daß sich die Eigenschaften irgendeines Stoffes (z. B. des Eisens) im Laufe der Zeit ändern.

In der Tat könnte man jedoch auf Grund der klassischen Physik eine Abnahme der Lichtgeschwindigkeit als einen scheinbaren Vorgang erklären, wenn man — wie das von Gheury de Bray hervorgehoben wurde — annehmen könnte, daß die Rotationsgeschwindigkeit der Erde etwas zugenommen hat** und damit die Sekunde als der 86400. Teil des

---

* M. E. J. Gheury de Bray, Astronom. Nachr. **230**, 449—454, 1927. Es wird vielleicht nicht ohne Interesse sein, zu bemerken, daß der Mittelwert der von Karolus und Mittelstaedt gefundenen Lichtgeschwindigkeit (Phys. ZS. **29**, 698—702, 1928) noch kleiner als der von Michelson (im Jahre 1926) gefundene Wert ist, obwohl die beiden Angaben innerhalb des Beobachtungsfehlers nicht in Widerspruch stehen.

** M. E. J. Gheury, Astronom. Nachr. **230**, 453, 1927.

mittleren Sonnentags etwas kleiner geworden ist. Dies würde eine Vergrößerung in der Maßzahl für t in der Gleichung $c = s/t$ zur Folge haben, und dann würde die erwähnte Abnahme der Lichtgeschwindigkeit nur scheinbar sein. Diese Annahme aber ist sehr unwahrscheinlich und wurde schon von Gheury de Bray abgelehnt; sie muß abgelehnt werden, da nach anderen Angaben die Rotationsdauer der Erde ja sogar zunehmen muß*.

Nach der speziellen Relativitätstheorie ist eine Abnahme der Lichtgeschwindigkeit eben unverständlich, da sie nach derselben Theorie eine universelle Konstante ist.

Erst die allgemeine Relativitätstheorie scheint eine Antwort auf die Frage** zu geben, die durch die Vermutung von Gheury de Bray aufgestellt wurde. Nach der allgemeinen Relativitätstheorie ist nämlich die Lichtgeschwindigkeit von den Größen g_{ik} abhängig*** und diese wieder sind bei gegebener räumlich-zeitlicher Materieverteilung die Funktionen von Weltkoordinaten.

Wenn also die Lichtgeschwindigkeit in den letzten 50 Jahren wirklich abgenommen hat, so könnte dies bedeuten, daß sich die Werte der Tensorkomponenten g_{ik} im Koordinatensystem der Erde, in welchem die Lichtgeschwindigkeit gemessen wird und in welchem alle Vorgänge des Weltalls gemäß der allgemeinen Relativitätstheorie physikalisch beschreibbar sind, geändert haben. Es entsteht aber dadurch die Frage, warum sich die Größen g_{ik} in den letzten 50 Jahren geändert haben sollten. Das könnte wieder davon herrühren, daß sich die Materieverteilung des gesamten Fixsternsystems mit Bezug auf das Koordinatensystem der Erde, also mit Bezug auf das Koordinatensystem, relativ zu welchem das ganze Fix-

---

* W. Thomson und P. G. Tait, Handb. d. theoret. Phys. **1**, 403, 1874, Teil 2. Thomson und Tait sagen wörtlich aus (S. 402): „In § 276 wurde bewiesen, daß die Ebbe und Flut die Winkelgeschwindigkeit der Rotation der Erde zu verringern bestrebt sein muß, und in einem späteren Bande wird dargetan werden, daß diesem Streben nur in einem ganz geringen Grade durch die Beschleunigung entgegengearbeitet wird, welche aus der säkularen Abkühlung und Zusammenziehung der Erde resultiert." Vgl. auch Müller-Pouillets Lehrbuch d. Phys. 11. Aufl., **1**. Bd., 1. Teil, S. 172, 1929.

** Wie soll man die Abnahme der Lichtgeschwindigkeit interpretieren?

*** A. Einstein, Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie, S. 62. 1916. Die Gleichung, durch welche die Lichtgeschwindigkeit gegeben ist, lautet

$$\sum_{i=1}^{4}\sum_{k=1}^{4} g_{ik}\,dx_i\,dx_k = 0.$$

sternsystem seine tägliche Rotation vollführt, mit der Zeit etwas ändert*. Im allgemeinen sind die Komponenten g_{hk} die Funktionen auch von der Zeit, und nicht nur von den räumlichen Koordinaten. Deswegen dürften wir uns nicht wundern, wenn einmal festgestellt werden sollte, daß sich die Lichtgeschwindigkeit mit der Zeit ändert. Damit ist aber noch immer nicht gesagt, daß die Interpretation eines solchen Effektes, falls er besteht, nicht einmal von einem ganz anderen Standpunkt gelingen dürfte.

Leider sind uns die Tensorkomponenten g_{hk}, welche zur physikalischen Beschreibung aller Vorgänge des Weltalls im Koordinatensystem der Erde notwendig sind, zurzeit noch unbekannt und so kann man die vorliegende Interpretation einer quantitativen Prüfung vorläufig nicht unterziehen. Übrigens könnte es vielleicht leichter sein, aus dem etwaigen Gheury de Brayschen Effekt auf die Struktur der Komponenten g_{hk} zu schließen als umgekehrt.

Aber eines ist jedoch sicher, das nämlich, daß die Lichtgeschwindigkeit, wenn sie wirklich abnimmt, bestimmt nie bis auf Null abnehmen kann; das würde nämlich die Unmöglichkeit aller Bewegungen und die Unmöglichkeit einer physikalischen Welt bedeuten.

Es braucht deswegen nicht besonders betont zu werden, was für eine Bedeutung einer einwandfreien Feststellung der Änderung in der Lichtgeschwindigkeit zukommen würde. Sie kann aber selbstverständlich nur durch systematisch wiederholte, möglichst genaue Messungen der Lichtgeschwindigkeit in größeren Zeiträumen festgestellt werden.

Ich bin überzeugt, daß man gegen die vorliegende Interpretation der Gheury de Brayschen Vermutung auch Einwände erheben könnte; wenn man aber einmal die Größen g_{hk} — von denen die Lichtgeschwindigkeit

---

* Daß sich die Lichtgeschwindigkeit c in einem Koordinatensystem mit der Zeit wirklich ändern kann, kann man an folgendem Beispiel ersehen. Wenn man z. B. das Feld diskreter Massenpunkte im Anfangspunkt eines Koordinatensystems, in welchem sich die Massenpunkte sehr langsam gegen die Lichtgeschwindigkeit bewegen, studiert, so wird die Maßbestimmung nach der Formel von W. de Sitter (vgl. F. Kottler, Enzyklopädie d. math. Wiss. 6 (2B), 204, 1922, Heft 1) näherungsweise

$$ds^2 = -\left(1+\frac{\varkappa}{4\pi}\sum_a \frac{m_a}{r_a}\right)(dx^2+dy^2+dz^2)+2\frac{\varkappa}{2\pi}\sum_a \frac{m_a}{r_a}(\dot{x}_a dx+\dot{y}_a dy+\dot{z}_a dz)dt$$
$$+c^2\left(1-\frac{\varkappa}{4\pi}\sum_a \frac{m_a}{r_a}\right)dt^2$$

und deshalb die Änderung der Lichtgeschwindigkeit in einer bestimmten Zeit

$$\Delta c = \frac{c\varkappa}{4\pi}\sum_a m_a\left(\frac{1}{r'_a}-\frac{1}{r_a}\right).$$

in der allgemeinen Relativitätstheorie abhängig ist — im allgemeinen als Funktionen der Zeit (vierte Weltkoordinate!) gelten läßt, so müßte man dann eigentlich auch die Lichtgeschwindigkeit als eine mit der Zeit etwas veränderliche Größe zulassen.

Man könnte z. B. die Frage aufstellen, wieso es kommt, daß sich etwaige solche Änderungen der Potentiale g_{ik} für den Beobachter der Erde nicht in den Bewegungen der Planeten bemerkbar machen. Auf diese Frage kann man aber heute keine bestimmte Antwort geben, weil es zurzeit noch unbekannt ist, wie sich dieselben Potentiale ändern.

Zum Schluß möchte ich noch dem hiesigen Universitätsprofessor Herrn Dr. S. Hondl für einen Literaturhinweis meinen besten Dank aussprechen.

Zagreb (Kroatien), Mai 1930.

Über den Virialsatz in der relativistischen Gastheorie.

Von **V. Danilow** in Dnepropetrowsk.

(Eingegangen am 23. Mai 1930.)

Es wird die relativistische Verallgemeinerung des Virialsatzes für den Fall eines Idealgases ausgeführt.

§ 1. In der klassischen-nichtrelativistischen Theorie des idealen Gases gilt bekanntlich der sogenannte Virialsatz:

$$pV = \tfrac{2}{3} E. \tag{1}$$

Die Gesamtenergie E des Gases kann in diesem Falle folgenderweise ausgedrückt werden:

$$E = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-\frac{3}{2}} \int_0^\infty E_\varrho^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_\varrho}{kT}} dE_\varrho, \tag{2}$$

wo $k = 1{,}372 \cdot 10^{-16}$ erg/grad die Boltzmannsche Konstante ist, T die absolute Temperatur, N die Teilchenanzahl im Volumen V, $E_\varrho = \frac{1}{2} m v_\varrho^2$ die Energie eines einzelnen Teilchens ist.

Beziehung (1) bleibt, wie Uhlenbeck* zeigte, auch in der nichtrelativistischen Quantengastheorie bestehen.

In dieser Notiz soll gezeigt werden, daß ein der Formel (1) analoger Ausdruck auch im Falle eines idealen Gases erhalten werden kann, wenn dieses den Gesetzen der speziellen Relativitätstheorie unterworfen ist und außerdem den Statistiken von Boltzmann, Bose-Einstein oder Fermi-Dirac folgt.

§ 2. Hier ist nötig, einige Beziehungen aus der relativistischen Mechanik zum Ausdruck zu bringen, die bei der späteren Entwicklung verwendet werden.

Die Gesamtenergie E_ϱ (mit Einschluß der Ruheenergie $m_0 c^2$) einer mit der Geschwindigkeit v_ϱ sich bewegenden Masse m

$$E_\varrho = mc^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v_\varrho^2}{c^2}}} \cdot$$

---

* G. E. Uhlenbeck, Over statistische methoden in de theorie der quanta 1927, 4, § 4, S. 64.

Dabei ist m_0 die Ruhemasse, $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec die Lichtgeschwindigkeit und die Größe

$$E_\varrho^* = \frac{m v_\varrho^2}{2} = \frac{m_0 v_\varrho^2}{2\sqrt{1 - \frac{v_\varrho^2}{c^2}}} \dagger,$$

welch letztere in allen weiteren Ausführungen die Gesamtenergie E_ϱ ersetzen wird. Wird für v_ϱ der Impuls $p_\varrho = m v_\varrho$ eingeführt, so ist

$$E_\varrho = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{p_\varrho^2}{m_0 c^2}},$$

$$E_\varrho^* = \frac{p_\varrho^2}{2 m_0 \sqrt{1 + \frac{p_\varrho^2}{m_0^2 c^2}}},$$

woraus

$$E_\varrho E_\varrho^* = \frac{p_\varrho^2 c^2}{2}$$

oder

$$E_\varrho E_\varrho^* = \frac{E_\varrho^{*2} - m_0^2 c^4}{2}. \tag{3}$$

Es wäre vielleicht interessant, diese Beziehungen auf die Lichtquanten anzuwenden. In diesem Falle ist $E_\varrho = h\nu_\varrho$, $p_\varrho = h\nu_\varrho/c$ und folglich

$$E_\varrho^* = h\nu_\varrho/2.$$

§ 3. Die relativistische Verallgemeinerung der Theorie idealer, den Gesetzen der Boltzmannschen sowie auch der Bose-Einsteinschen und Fermi-Diracschen Statistik folgenden Gase wurde bekanntlich von Jüttner ausgeführt††.

Bei der Anwendung der Boltzmannschen Statistik fand Jüttner als relativistische Verallgemeinerung der bekannten Zustandsgleichung idealer Gase den folgenden Ausdruck:

$$pV = kNT, \tag{4}$$

wo die Teilchenzahl N jetzt dargestellt werden kann durch die Gleichung:

$$N = \int_{m_0 c^2}^{\infty} \alpha e^{-\frac{\beta E_\varrho}{m_0 c^2}} d\xi\, d\eta\, d\zeta. \tag{5}$$

† J. Frenkel, ZS. f. Phys. **50**, 234, 1928.
†† F. Jüttner, Ann. d. Phys. **34**, 856, 1911; ZS. f. Phys. **47**, 542, 1928.

Hier ist E_ϱ die Gesamtenergie eines Teilchens, α eine für uns belanglose Konstante, $\beta = m_0 c^2/k\,T$ und

$$\xi = \frac{\dot{x}}{\sqrt{1-\frac{v_\varrho^2}{c^2}}}; \qquad \eta = \frac{\dot{y}}{\sqrt{1-\frac{v_\varrho^2}{c^2}}}; \qquad \zeta = \frac{\dot{z}}{\sqrt{1-\frac{v_\varrho^2}{c^2}}}.$$

Angesichts der Tatsache, daß

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = \frac{E_\varrho^2 - m_0^2 c^4}{m_0^2 c^2},$$

kann die Formel (5) für N umgeformt werden in

$$N = \frac{4\pi\alpha V}{m_0^3 c^3} \int_{m_0 c^2}^{\infty} \frac{(E_\varrho^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} E_\varrho}{e^{\frac{\beta E_\varrho}{m_0 c^2}}}\, dE_\varrho. \tag{6}$$

Wird dieser Ausdruck an Stelle von N in (4) eingesetzt, so erhält man die Zustandsgleichung:

$$p = \frac{4\pi\alpha k T}{m_0^3 c^3} \int_{m_0 c^2}^{\infty} \frac{(E_\varrho^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} E_\varrho}{e^{\frac{\beta E_\varrho}{m_0 c^2}}}\, dE_\varrho. \tag{7}$$

Wenn jetzt für das einzelne Teilchen

$$E_\varrho^* = \frac{m v_\varrho^2}{2} = \frac{m_0 v_\varrho^2}{2\sqrt{1-\frac{v_\varrho^2}{c^2}}} \tag{8}$$

gesetzt wird, so finden wir für das in dem Volumen V befindliche Gas nach (6) und (8)

$$E^* = \frac{4\pi\alpha V}{m_0^3 c^3} \int_{m_0 c^2}^{\infty} \frac{(E_\varrho^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} E_\varrho E_\varrho^*}{e^{\frac{\beta E_\varrho}{m_0 c^2}}}\, dE_\varrho. \tag{9}$$

Weil

$$E_\varrho E_\varrho^* = \frac{E_\varrho^2 - m_0^2 c^4}{2},$$

so finden wir für (9) den Ausdruck

$$E^* = \frac{2\pi\alpha V}{m_0^3 c^3} \int_{m_0 c^2}^{\infty} \frac{(E_\varrho^2 - m_0^2 c^4)^{3/2}}{e^{\frac{\beta E_\varrho}{m_0 c^2}}}\, dE_\varrho \tag{10}$$

oder nach partieller Integration

$$E^* = \frac{2\pi\alpha V}{m_0^3 c^3}\left[-\frac{m_0 c^2}{\beta} e^{-\frac{\beta E_\varrho}{m_0 c^2}} (E_\varrho^2 - m_0^2 c^4)^{3/2}\right]_{m_0 c^2}^{\infty}$$
$$- \frac{6\pi\alpha V}{m_0^3 c^3}\int_{m_0 c^2}^{\infty} -\frac{m_0 c^2}{\beta} e^{-\frac{\beta E_\varrho}{m_0 c^2}} (E_\varrho^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} E_\varrho \, dE_\varrho.$$

Hieraus ist leicht zu sehen, daß das erste Glied der letzten Beziehung verschwindet und daher:

$$E^* = \frac{6\pi\alpha V k T}{m_0^3 c^3}\int_{m_0 c^2}^{\infty} \frac{(E_\varrho^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} E_\varrho}{e^{\frac{\beta E_\varrho}{m_0 c^2}}} dE_\varrho, \tag{11}$$

wo anstatt $m_0 c^2/\beta$ sein Betrag kT eingesetzt† ist. Durch Vergleichung (7) mit (11) gelangen wir zum Virialsatz

$$pV = \tfrac{2}{3} E^*. \tag{12}$$

Wenden wir uns jetzt zur relativistischen Verallgemeinerung der Quantentheorie des idealen Gases. F. Jüttner fand in diesem Falle die Zustandsgleichung

$$p = \eta k T \frac{4\pi}{c^3 h^3}\int_{m_0 c^2}^{\infty} (E_\varrho^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} \lg\left(1 + \eta e^{-\alpha - \frac{E_\varrho}{kT}}\right) E_\varrho \, dE_\varrho, \tag{13}$$

wo η eine Konstante bedeutet, die nach der Statistik von Bose-Einstein -1 und nach der Statistik von Fermi-Dirac $+1$ gleich ist; α ist die Entartungskonstante. Es ist unschwer zu zeigen, daß von dieser Formel leicht zu einer Gleichung vom Aussehen (12) überzugehen ist.

Die Zahl der Teilchen N_ϱ, deren Energie zwischen E_ϱ und $E_\varrho + dE_\varrho$ liegt, ist, wie Jüttner zeigte, gleich

$$N_\varrho = \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \frac{(E_\varrho^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} E_\varrho}{e^{\alpha + \frac{E_\varrho}{kT}} + \eta}.$$

Folglich erhalten wir nach (3) für den uns interessierenden Fall:

$$E^* = \frac{2\pi V}{c^3 h^3}\int_{m_0 c^2}^{\infty} \frac{(E_\varrho^2 - m_0^2 c^4)^{3/2}}{e^{\alpha + \frac{E_\varrho}{kT}} + \eta} dE_\varrho. \tag{14}$$

† F. Jüttner, l. c.

Durch partielle Integration des letzten Ausdrucks wird

$$E^* = \frac{2\pi V}{c^3 h^3}\left[-(E_\varrho^2 - m_0^2 c^4)^{3/2} \lg\left(1 + \eta e^{-\alpha - \frac{E_\varrho}{kT}}\right) \frac{kT}{\eta}\right]_{m_0 c^2}^{\infty}$$
$$+ \frac{6\pi V k T}{\eta c^3 h^3} \int_{m_0 c^2}^{\infty} (E_\varrho^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} \lg\left(1 + \eta e^{-\alpha - \frac{E_\varrho}{kT}}\right) E_\varrho \, dE_\varrho. \qquad (15)$$

Es ist leicht zu zeigen, daß das erste Glied der rechten Seite (15) verschwindet und folglich

$$E^* = \frac{3}{2} k T V \eta \frac{4\pi}{c^3 h^3} \int_{m_0 c^2}^{\infty} (E_\varrho^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} \lg\left(1 + \eta e^{-\alpha - \frac{E_\varrho}{kT}}\right) E_\varrho \, dE_\varrho. \qquad (16)$$

Durch Vergleichen dieses Ausdrucks mit (13) erhalten wir endlich

$$pV = \tfrac{2}{3} E^*.$$

Auf diese Weise verallgemeinert sich die Beziehung (1) auch auf den Fall der relativistischen Gastheorie.

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor B. N. Finkelstein den innigsten Dank für die Anregung zu diesem Thema und für seine ständigen und ausführlichen Ratschläge aussprechen.

Dnepropetrowsk, Phys.-Chem. Inst., Abt. f. theor. Phys., Mai 1930.

Eine neue Grundlegung der Wahrscheinlichkeitsrechnung.

Von **Erhard Tornier** in Kiel.

(Eingegangen am 7. Juni 1930.)

Unter Ausschaltung jedes mathematischen Ballastes soll hier eine neue Grundlegung der Wahrscheinlichkeitsrechnung gegeben werden, die ich im wesentlichen in einer rein mathematischen Arbeit* entwickelt habe. Dort jedoch erschwert der mathematische Apparat den Überblick so außerordentlich, daß es zweckmäßig erscheint, den Gedankengang an sich einmal geschlossen darzustellen. — Es handelt sich um eine logische Theorie, die mir jedoch alle Vorteile der Häufigkeitstheorie zu haben scheint, ohne in deren logische Schwierigkeiten zu geraten. Außerdem ist die hier gegebene Theorie wesentlich allgemeiner und übersichtlicher als die übliche Häufigkeitslehre. — Die Betrachtungen bestehen ihrer Natur nach aus einem theoretischen Teil und aus dem Fragenkomplex der praktischen Anwendbarkeit. Wesentlich neu ist wohl nur der theoretische Teil.

Theoretischer Teil.

Für die Zwecke der Wahrscheinlichkeitsrechnung muß zunächst streng unterschieden werden zwischen einer *Versuchsvorschrift* und ihren logisch möglichen *Realisierungen*. An zwei Beispielen soll das Gefühl für den Unterschied dieser Begriffe geweckt werden. Ihre exakte Formulierung folgt erst später.

Beispiel 1. Wir denken uns die Vorschrift: Es soll mit einem gegebenen unabnutzbaren Würfel beliebig oft geworfen und die Ergebnisse sollen in ihrer Reihenfolge notiert werden. Dies ist eine Versuchsvorschrift. Ist jedoch eine aus den Ziffern $1, 2, \ldots, 6$ bestehende Folge gegeben, so daß also für jedes i auf dem i-ten Platz eine feste der Ziffern $1, 2, \ldots, 6$ steht, so hat man eine spezielle logische Realisierung der Vorschrift vor sich. Jede solche Ziffernfolge, auch $1, 1, 1, \ldots$ z. B. ist eine logisch mögliche Realisierung.

Beispiel 2. Gegeben seien Mengen $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2, \mathfrak{M}_3, \ldots$, deren Elemente homogene Kugeln gleicher Größe sein sollen. Die Kugeln aus $\mathfrak{M}_i$ seien mit $0, 1, 2, \ldots, k_i$ numeriert: $0 \leqq k_i \leqq \infty$. Die Oberfläche jeder Kugel aus $\mathfrak{M}_i$ sei in die gleiche Anzahl $t_i + 1$ einfach zusammenhängender Bereiche zerlegt, die bezeichnet seien mit

$$e_i^{(0)}, e_i^{(1)}, \ldots e_i^{(t_i)}, \quad 0 \leqq t_i \leqq \infty.$$

Diese Zerlegungen brauchen für verschiedene Kugeln aus $\mathfrak{M}_i$ nicht identisch zu sein. Endlich enthalte $\mathfrak{M}_1$ nur eine Kugel, also: $k_1 = 0$, und $\mathfrak{M}_{i+1}$

* „Die Axiome der Wahrscheinlichkeitsrechnung", Crelles Journ. 1930.

enthalte so viel Kugeln, als jede Kugel aus $\mathfrak{M}_i$ Bereiche hat, demnach: $k_{i+1} = t_i$.

Die Vorschrift lautet nun: Die einzige Kugel aus $\mathfrak{M}_1$ wird in die Höhe geworfen. Sie komme auf dem Bereich $e_1^{(r_1)}$ zur Ruhe; $e_1^{(r_1)}$ wird notiert. Darauf wird aus $\mathfrak{M}_2$ die mit r_1 numerierte Kugel herausgegriffen und in die Höhe geworfen. Sie komme auf dem Bereich $e_2^{(r_2)}$ zur Ruhe; $e_2^{(r_2)}$ wird notiert Darauf wird aus $\mathfrak{M}_3$ die mit r_2 numerierte Kugel herausgegriffen und in die Höhe geworfen Sie komme auf dem Bereich $e_3^{(r_3)}$ zur Ruhe; $e_3^{(r_3)}$ wird notiert, usw.

Dies ist die Versuchsvorschrift. Jede gegebene Folge

$$e_1^{(r_1)},\ e_2^{(r_2)},\ e_3^{(r_3)},\ \ldots$$

jedoch ist eine der möglichen logischen Realisierungen der Versuchsvorschrift.

Wir bereiten nun den nächsten wichtigen Begriff vor, nämlich den der *charakterisierenden Eigenschaft.* Gegeben sei eine Eigenschaft, die eine Gesamtheit von logischen Realisierungen der Vorschrift dadurch aussondert, daß von jeder logischen Realisierung der Vorschrift gesagt werden kann, ob sie diese Eigenschaft hat oder nicht. Eine solche Eigenschaft soll charakterisierende Eigenschaft heißen.

Als einfachstes Beispiel nenne ich die Eigenschaft einer Realisierung, an λ vorgegebenen Plätzen $i_1, i_2, \ldots, i_\lambda$ vorgegebene Ergebnisse $e_{i_1}^{(r_1)}$, $e_{i_2}^{(r_2)}, \ldots, e_{i_\lambda}^{(r_\lambda)}$ aufzuweisen, wobei ich die Bezeichnungen des letzten Beispiels anwende, also die verschiedenen Möglichkeiten im i-ten Versuch mit $e_i^{(0)}, e_i^{(1)}, \ldots, e_i^{(t_i)}$ bezeichne. Dies ist offenbar eine charakterisierende Eigenschaft in unserem Sinne.

Die Wahrscheinlichkeitsrechnung bewertet nun solche charakterisierenden Eigenschaften relativ zur Versuchsvorschrift zahlenmäßig, so daß diese Bewertung eben die „Wahrscheinlichkeit" des Auftretens dieser Eigenschaft an einer Realisierung der Versuchsvorschrift ist. Um Bewertungsmöglichkeiten zu erhalten, ist zunächst nötig, den Begriff der Versuchsvorschrift genau zu fassen.

Es liegt nahe, eine Versuchsvorschrift irgendwie durch ihre Realisierungen und die Bewertungen, die sie gewissen charakterisierenden Eigenschaften erteilt, darzustellen. Dies wäre ein übliches Verfahren der mathematischen Begriffsbildung; man denke etwa an die algebraische Zahlentheorie: dort wird ein Ideal definiert durch Angabe einer geeigneten Menge von Zahlen und Beziehungen zwischen ihnen, Zahlen, deren Teiler es dann sein soll.

Entsprechend wollen wir eine Versuchsvorschrift festlegen durch eine hinreichende Menge ihrer Realisierungen, und zwar so, daß man aus der Art der Festlegung bereits die Bewertungen ablesen kann, die die Vorschrift einer bestimmten Menge charakterisierender Eigenschaften verleihen soll. Wir wählen als zu bewertende Eigenschaften zunächst die Menge der oben genannten einfachsten charakterisierenden Eigenschaften und repräsentieren die Vorschrift durch eine unendliche Matrix, deren Spalten Realisierungen sind. Da die Bewertungen offenbar zur Darstellung der Vorschrift herangezogen werden müssen — jede Realisierung an sich kann ja den verschiedensten Vorschriften zugehören —, sind an die Matrix dahingehende Forderungen zu stellen.

Axiom I. Für jede der genannten einfachsten Eigenschaften existiert der Grenzwert der relativen Häufigkeit derjenigen Realisierungen in der Matrix, denen die Eigenschaft zukommt.

Dieser Grenzwert soll die Bewertung sein, die die Vorschrift der Eigenschaft erteilt, also die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Realisierung der Vorschrift diese Eigenschaft hat. Somit haben auf Grund von Axiom I diese einfachsten Eigenschaften Wahrscheinlichkeiten. *Allgemein soll, falls einer Eigenschaft eine Wahrscheinlichkeit zukommt, diese immer als Grenzwert der relativen Häufigkeit der Realisierungen erklärt sein, die die Eigenschaft haben.*

Es ist nun klar, daß durch Axiom I auch schon anderen charakterisierenden Eigenschaften implizit Wahrscheinlichkeiten zugeordnet sind. Es seien z. B. $C_1, C_2, \ldots, C_n$, n der genannten Eigenschaften, die sich paarweise ausschließen sollen in dem Sinne, daß keine zwei der Eigenschaften derselben Realisierung zukommen können. Dann hat auch diejenige Eigenschaft eine Wahrscheinlichkeit, die darin besteht, daß einer Realisierung entweder C_1 oder C_2 oder C_3, oder ... oder C_n zukommt, und diese Wahrscheinlichkeit ist offenbar die Summe der Wahrscheinlichkeiten der Eigenschaften C_r, $r = 1, 2, \ldots, n$. Ist dagegen eine unendliche Menge $\mathfrak{A}$ solcher sich paarweise ausschließender Grundeigenschaften gegeben, die *Autmenge* heißen soll (eine solche Menge ist aus mengentheoretischen Gründen stets von selbst abzählbar), so braucht auf Grund von Axiom I keine Wahrscheinlichkeit für die Eigenschaft zu existieren, daß eine Realisierung entweder die Eigenschaft C_1 oder die Eigenschaft C_2 oder die Eigenschaft $C_3 \ldots$, usw. durch alle C aus $\mathfrak{A}$, hat. Es braucht nämlich der Grenzwert einer unendlichen Reihe von relativen Häufigkeiten nicht zu existieren, auch wenn der Grenzwert jedes Summanden existiert.

Wir wollen nun selbstverständlich möglichst vielen charakterisierenden Eigenschaften Wahrscheinlichkeiten zuordnen. Daher erweitern wir den Bereich der explizit bewerteten Grundeigenschaften durch die Forderung:

Axiom II. Ist $\mathfrak{A}$ eine beliebige Autmenge, so existiert in der Matrix der Grenzwert der relativen Häufigkeit derjenigen Realisierungen, denen irgendeine Eigenschaft aus $\mathfrak{A}$ zukommt und dieser Grenzwert ist gleich der Summe der Wahrscheinlichkeiten aller Eigenschaften aus $\mathfrak{A}$.

Somit haben wir außer den durch Axiom I explizit bewerteten Eigenschaften auch noch die Eigenschaft explizit bewertet, daß einer Realisierung irgendeine Eigenschaft aus einer beliebig gegebenen Autmenge $\mathfrak{A}$ zukommt.

Eine Matrix F, die den Axiomen I, II genügt, nennen wir ein *Wahrscheinlichkeitssystem* und fassen sie als Repräsentanten der Versuchsvorschrift auf, die den einfachsten Eigenschaften C_ν (die Axiom I bewertet) die Wahrscheinlichkeiten (F, C_ν) verleiht.

Offensichtlich hat eine Versuchsvorschrift unendlich viele Repräsentanten in diesem Sinne. Über sie verschaffen wir uns einen Überblick durch folgende Begriffsbildung.

Wir nennen zwei Wahrscheinlichkeitssysteme F und F' ähnlich $(F \sim F')$ und ihre Versuchsvorschriften gleich unter folgender Bedingung: Es sei möglich, für jedes i die Möglichkeiten $e_i^{(r)}$- des i-ten Versuchs der Versuchsvorschrift, deren Repräsentant F ist, umkehrbar eindeutig den Möglichkeiten $e_i^{(\varrho)}$ des i-ten Versuchs der Versuchsvorschrift, deren Repräsentant F' ist, so zuzuordnen, daß für je zwei einander dadurch auch umkehrbar eindeutig zugeordneten einfachsten Eigenschaften C und C' gilt: $(F, C) = (F', C')$.

Die Klasse F aller dieser Repräsentanten ist für uns gleichwertig mit der Versuchsvorschrift selbst.

Um nun die mathematische Aufgabe der Wahrscheinlichkeitsrechnung eindeutig anzugeben, brauchen wir noch den Begriff der „*Operation* an einer Versuchsvorschrift". Zu ihm führt folgendes Beispiel:

Schreibt man vor, daß für unser zweites Beispiel nur jeder zweite Kugelwurf notiert werden soll, so entsteht aus der alten Versuchsvorschrift eine eindeutig festgelegte neue Versuchsvorschrift. Wir wollen dies eine Operation an der Versuchsvorschrift nennen und allgemein sagen, daß eine Operation vorliegt, wenn ein Verfahren definiert ist, das aus einer gegebenen Versuchsvorschrift eindeutig eine neue erzeugt.

Wie läßt sich das nun mathematisch fassen? Die Unterdrückung jedes zweiten Versuchs würde besagen, daß in den Realisierungen jedes zweite Ergebnis zu streichen sei. Dadurch würden wir offenbar aus den alten Realisierungen die der neuen Vorschrift erhalten. Für die Re-

präsentanten der alten Versuchsvorschrift würde das bedeuten, daß in jedem von ihnen jede zweite Zeile zu streichen ist. Man beweist nun leicht, daß die dadurch entstehenden Matrizen wieder den Axiomen I, II genügen, und überdies alle derselben Klasse angehören, also daß sie Wahrscheinlichkeitssysteme und außerdem Repräsentanten einer einzigen neuen (eben der abgeänderten) Versuchsvorschrift sind.

Hierdurch werden wir zu folgender mathematischen Definition der Operation an einer Versuchsvorschrift geführt:

Ist ein Verfahren erklärt, das den Repräsentanten einer Versuchsvorschrift eindeutig neue Wahrscheinlichkeitssysteme zuordnet, und zwar so, daß alle die zugeordneten Wahrscheinlichkeitssysteme derselben Klasse angehören, so heißt das Verfahren eine Operation an der Versuchsvorschrift.

Jetzt ist es möglich, die mathematische Aufgabe der Wahrscheinlichkeitsrechnung eindeutig anzugeben:

A) Wir halten daran fest, daß durch I, II ein Kreis von charakterisierenden Eigenschaften explizit mit Wahrscheinlichkeiten versehen ist.

1. Wir gehen von einer gegebenen Versuchsvorschrift aus und haben die Wahrscheinlichkeiten komplizierterer charakterisierender Eigenschaften zu berechnen, die implizit durch I, II festgelegt sind, oder haben auch festzustellen, daß auf Grund von I, II gewissen charakterisierenden Eigenschaften keine Wahrscheinlichkeiten zugeordnet sind. Wir haben also den Bereich der charakterisierenden Eigenschaften festzustellen, denen I, II Wahrscheinlichkeiten zuordnet.

2. Aus einer Versuchsvorschrift, die samt ihrer durch I, II festgelegten Gesamtheit von Wahrscheinlichkeiten als bekannt gilt, ist durch vorgegebene Operationen eine neue Versuchsvorschrift abgeleitet. Dann ist die Aufgabe der Wahrscheinlichkeitsrechnung, die Gesamtheit der Wahrscheinlichkeiten zu berechnen, die die abgeleitete Versuchsvorschrift verleiht, und zwar aus den Wahrscheinlichkeiten der ursprünglichen Vorschrift und der Kenntnis der speziellen Natur der zur Ableitung verwandten Operationen.

B) Sollte es sich zeigen, daß auf Grund von I, II wichtigen charakterisierenden Eigenschaften keine Wahrscheinlichkeiten zugeordnet sind, so sind weitere Axiome aufzustellen, d. h. neue Forderungen der Matrix aufzuerlegen, die erreichen, daß auch die Grenzwerte der relativen Häufigkeiten derjenigen Realisierungen existieren, denen diese Eigenschaften zukommen. Diese neuen Axiome müssen naturgemäß mit I, II verträglich sein. Das heißt also, daß eventuell der Bereich derjenigen charakterisierenden Eigenschaften vergrößert werden muß, denen explizit durch die Axiome Wahrscheinlichkeiten zugeordnet werden. Der Begriff der Operation ist dann natürlich so ein-

zuschränken, daß er den neuen Wahrscheinlichkeitssystemen, die ja nun auch noch außerdem den neuen Axiomen genügen müssen, wieder Matrizen zuordnet, die dasselbe tun.

Praktisch zeigt es sich jedoch, daß die Axiome I, II völlig auslangen, um alle Fragen der üblichen Wahrscheinlichkeitsrechnung zu beantworten, d. h. also, daß der Kreis der charakterisierenden Eigenschaften, denen I, II Wahrscheinlichkeiten zuordnet, für die üblichen Fragen nach Wahrscheinlichkeiten groß genug ist.

Erst in letzter Zeit sind einige Fragen nach Wahrscheinlichkeiten aufgetaucht, die auf Grund der Axiome I, II nicht festgelegt zu sein brauchen. Als Beispiel sei folgende Frage genannt.

Gegeben sei eine Versuchsvorschrift und eine bestimmte Realisierung. Gefragt ist nach der Wahrscheinlichkeit, daß eine Realisierung die Eigenschaft hat, an einer geraden Anzahl von Stellen mit der vorgegebenen Realisierung übereinzustimmen. Das wäre für uns die Frage nach dem Grenzwert der relativen Häufigkeit derjenigen Spalten in der Matrix, die an Stellen mit der vorgegebenen Realisierung übereinstimmen. Es ist von vornherein anzunehmen, daß dieser Grenzwert auf Grund unserer Axiome, die ja nur mit unendlich vielen vorgegebenen Plätzen bzw. mit Autmengen arbeiten, nicht zu existieren braucht, d. h. also, daß dieser charakterisierenden Eigenschaft durch die Axiome keine Wahrscheinlichkeit zugeordnet wird, was sich auch wirklich bestätigt. Es ist aber ohne weiteres möglich dadurch, daß man an die Matrizen noch drei weitere Forderungen außer I, II stellt, die Gesamtheit der Wahrscheinlichkeitssysteme so einzuschränken, daß auch allen solchen „asymptotischen" charakterisierenden Eigenschaften Wahrscheinlichkeiten zukommen.

Hier zeigt sich nun ein zunächst außerordentlich merkwürdiger Sachverhalt:

Man kann, ohne mit I, II in Konflikt zu geraten, die genannten weiteren Axiome auf wesentlich verschiedene Arten auswählen, so daß die „asymptotischen" Eigenschaften je nach Art der Wahl der Axiome verschiedene Wahrscheinlichkeiten erhalten.

Es sind also verschiedene widerspruchsfreie Wahrscheinlichkeitsrechnungen durchführbar, genau entsprechend, wie es verschiedene Geometrien gibt.

Ob es Axiomensysteme gibt, die in dem Sinne abgeschlossen sind, daß der Bereich der bewerteten charakterisierenden Eigenschaften, der durch das Axiomensystem festgelegt ist, nicht mehr erweitert werden kann, ohne daß Widersprüche auftreten, weiß ich bisher nicht.

Zum Schluß dieser rein theoretischen Ausführungen sei noch bemerkt, daß natürlich keine Einschränkung darin liegt, daß nur Vorschriften mit unendlich vielen Versuchen betrachtet werden. Jede andere Versuchsvorschrift kann man ja durch die Zusatzbestimmung, sie solle beliebig oft durchgeführt werden, sofort auf diese Gestalt bringen*.

Zum Anwendungsproblem der Wahrscheinlichkeitsrechnung.

Wir haben gesehen, daß die mathematische Wahrscheinlichkeitsrechnung nur die Aufgabe lösen kann, aus gegebenen Wahrscheinlichkeiten andere Wahrscheinlichkeiten zu berechnen.

Somit tritt die Frage auf: Wo soll man für die Praxis die Wahrscheinlichkeiten hernehmen, von denen die Mathematik als gegeben ausgeht? Diese Frage ist rein mathematisch prinzipiell unlösbar.

Die mathematische Theorie gibt uns aber einen Hinweis, an welcher Stelle man durch ein außermathematisches praktisches Postulat diesen gordischen Knoten durchhauen kann.

Dazu gehen wir von einer speziellen, nämlich von einer alternativen Versuchsvorschrift aus, die in jedem Versuch nur „Eintritt" oder „Ausbleiben" als Ergebnis haben kann, und die in jedem Versuch dem Eintritt e die Wahrscheinlichkeit p, dem Ausbleiben a die Wahrscheinlichkeit $q = 1-p$ verleiht. Jede Realisierung ist also eine Folge der Zeichen e und a.

Wir wählen jetzt ein beliebiges $\varepsilon > 0$ und betrachten die Gesamtheit G_ε derjenigen Realisierungen eines Repräsentanten der Vorschrift, die durch die Eigenschaft festgelegt sind, daß in jeder von ihnen entweder der Limes superior oder der Limes inferior oder beide der relativen Häufigkeit des Auftretens von e sich von p um mehr als das vorgegebene ε unterscheiden. Die mathematische Theorie lehrt, daß auf Grund der Axiome I, II dieser Eigenschaft die Wahrscheinlichkeit Null zukommt. Das gilt, wie klein auch ε sein mag.

Wir stellen nun folgende sehr nahe liegende praktische Forderung auf.

Praktisches Postulat: Verleiht eine Versuchsvorschrift einer von endlich vielen vorgegebenen Eigenschaften die Wahrscheinlichkeit Null, so

---

* Anmerkung: Würde man zwecks Repräsentation der Versuchsvorschrift von einem linearen Kontinuum ausgehend die Bewertung durch den Grenzwert der relativen Häufigkeit ersetzen durch eine Bewertung auf Grund des Meßbegriffs, so könnte man auch ein Kontinuum von Möglichkeiten in jedem Versuch zulassen, also die geometrischen Versuchsvorschriften entsprechend behandeln. Setzt man schließlich an Stelle der diskontinuierlichen Realisierungen kontinuierliche Realisierungen, so kann man auch die Fragen H. Reichenbachs (vgl. ZS. f. Phys. **53**, 274, 1929) erfassen.

ergibt keine tatsächliche Durchführung der Vorschrift eine Realisierung mit dieser Eigenschaft.

Nimmt man dies plausible Postulat an, so sagt der eben genannte Satz:

Bei tatsächlicher Durchführung der genannten alternativen Versuchsvorschrift entsteht eine Realisierung, in der sich die relative Häufigkeit des Auftretens von e asymptotisch um weniger als jedes vorgegebene ε von p unterscheidet.

Praktisch kann also die relative Häufigkeit bei „hinreichend großer" Versuchszahl als beliebig genauer Näherungswert der Wahrscheinlichkeit p angesehen werden. Ob allerdings die Versuchszahl „hinreichend groß" war, das kann wieder nur der praktische Erfolg lehren, d. h. die experimentelle Nachprüfung, ob andere aus dieser Näherung berechnete Wahrscheinlichkeiten oder auch die Näherung selbst sich bei weiteren Versuchen bewähren.

Unbestreitbar besteht aber *praktisch* noch ein anderes Verfahren der Aufstellung von Wahrscheinlichkeiten zu Recht.

Es ist unbezweifelbar wahr, daß man z. B. für Kartenspiele und ähnliche Fragen Wahrscheinlichkeiten aufstellen kann — nach dem sogenannten Prinzip des mangelnden Grundes (d. h. „Gleichmöglichkeit der Fälle") —, ohne sich auf Versuchsergebnisse berufen zu müssen. Was berechtigt nun zu einem solchen Verfahren? Offenbar allein der Schluß, der aus dem Versagen dieses Verfahrens gezogen werden müßte:

Käme beim Ziehen aus einem Kartenspiel eine bestimmte Karte z. B. immer und immer öfter heraus, als die Wahrscheinlichkeit a priori zu berechnen gestattet, so wäre man gezwungen — wenn die Ehrlichkeit des Spielers unbezweifelbar feststeht —, auf die Suche nach einem, unserem Gefühl nach „magischen" Naturgesetz zu gehen, welches das zu häufige Vorkommen der Karte erklärt. Das Wort „magisch" sollte nur andeuten, daß kein Naturwissenschaftler bis zum unbedingten Beweis an das Vorhandensein eines solchen Naturgesetzes glauben würde, weil es so völlig verschieden von allen bekannten ist.

Hiermit ist der Sachverhalt angedeutet, der meiner Ansicht nach einzig und allein praktisch das Recht zur Aufstellung von Wahrscheinlichkeiten a priori gibt:

Jeder Vertreter der exakten Wissenschaften hat mehr oder weniger stark ein Gefühl für die qualitative Struktur der gegenwärtig bekannten Naturgesetze und lehnt auf das entschiedendste die Annahme jedes von ihnen qualitativ verschiedenen Gesetzes ab, bis unbedingt zwingende Beweise dafür erbracht sind. Die Annahme einer Abweichung von den üblichen

Wahrscheinlichkeiten a priori aber wäre gleichbedeutend mit der Annahme solcher — zurzeit jedenfalls — „magischer" Naturgesetze.

Meiner Ansicht nach würde man die scheinbar logische Formulierung „Prinzip des mangelnden Grundes" besser mit der rein anthropomorphen „Konservatives Prinzip der Naturforschung" vertauschen.

Hiermit haben wir auch den Hinweis darauf erhalten, was eigentlich die Wahrscheinlichkeitsrechnung für eine Stellung in der Naturwissenschaft einnimmt:

Sie ist nichts als eine heuristische Forschungsmethode. Erscheinungen, die sich den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung nicht unterordnen lassen, geben Anlaß zum Aufsuchen von Gesetzmäßigkeiten. Für Erscheinungen dagegen, die sich den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung unterordnen lassen, ist sie geeignet, diese Erscheinungen wissenschaftlich zu beherrschen, bis eventuell neue Erfahrungen, die sich nicht mehr einfügen, Anlaß zur hypothetischen Annahme neuer Wahrscheinlichkeiten bzw. zur Suche nach Gesetzmäßigkeiten geben.

Welche Folgerungen müssen die klassische Physik und die Chemie aus dem Prinzip größter Einfachheit ihrer Grundlagen ziehen?*

Von **L. Zehnder** in Basel.

(Eingegangen am 12. Juni 1930.)

In der Neuzeit bekämpfen viele Physiker wichtigste Grundlagen und Grundgesetze der klassischen Physik. Hier werden nun aus dem von der klassischen Physik geforderten Prinzip größter Einfachheit ihrer tiefsten Grundlagen zehn Postulate logisch abgeleitet, die erfüllt sein müssen, wenn nicht die klassische Physik in ihren Grundfesten erschüttert sein soll.

In der Physik bestehen zurzeit zwei wesentlich verschiedene Forschungsrichtungen. Die *klassische Physik* suchte von jeher alle Vorgänge aus einfachsten Grundlagen, mit einfachsten Mitteln zu erklären. Oft ist dies gelungen, meist gelang es nicht. Denn fast alle Naturvorgänge sind überaus kompliziert, und wenn wir auch in Experimenten die Störungen möglichst auszuschalten suchen, so geht dies doch nie vollkommen. Nun ist eine *moderne Physik* erstanden, die bisher bewährte physikalische Grundgesetze ungültig erklärt, namentlich für das Atom*innere*. In vielen modernen Arbeiten findet man Stellen: „die klassische Physik kann diese Erscheinungen nicht erklären", wofür richtiger gesagt worden wäre: „*ich* kann diese Erscheinungen mit der klassischen Physik nicht erklären". Die moderne Physik bekämpft also die klassische Physik. Ich glaube, daß es in der Chemie ähnlich steht.

Einige Physiker mahnen zur Besonnenheit. So Joseph Petzoldt. Er schreibt in den Naturwissenschaften**: „Immer häufiger wird, namentlich von jüngeren Physikern, die Behauptung aufgestellt, es sei durchaus denkbar, daß alles materielle Geschehen auf völlig gesetzloser Grundlage der atomaren Vorgänge beruhen könne; die makroskopische Kausalität würde dadurch nicht beeinträchtigt und fände ihren Ausdruck in Wahrscheinlichkeitsgesetzen. Dabei wird die Vorfrage ganz übersehen: Wie ist denn Wahrscheinlichkeit und statistische Regelmäßigkeit ohne eindeutige Bestimmtheit des Naturgeschehens überhaupt möglich? Diese Frage stellen heißt schon sie verneinen." Und Hugo Dingler zeigt, daß die übergroße, gar zu ausschließliche Spezialisierung der Forscher zum „Zusammenbruch der

---

* Vortrag auf der Tagung der südwestdeutschen Chemiedozenten in Freiburg i. Br., 28. April 1929.

** J. Petzoldt, Kausalität und Wahrscheinlichkeit. Die Naturwissensch. **17**, 51, 1929.

Wissenschaften" führen muß*. In seinen neuen Büchern „Die Grundlagen der Physik"** und „Das Experiment, sein Wesen und seine Geschichte"*** verlangt Dingler größte Einfachheit in den Grundlagen der Physik. Dieser Forderung widerstrebt z. B. das Bohrsche Atommodell mit seinen durch kein Gesetz gerechtfertigten stabilisierten Elektronenbahnen. Daher scheint sich sogar Sommerfeld neuerdings von ihm wieder abzuwenden, und Schrödinger hat ein neuestes Atommodell aufgestellt, das dem von der klassischen Physik geforderten am nächsten steht, wie ich nachher zeigen will. Da lohnt es sich wohl, in klarer Formulierung für die klassische Physik logische Folgerungen aus dem von ihr vertretenen Prinzip größter Einfachheit ihrer Grundlagen abzuleiten, Forderungen, die weit in die Chemie hineinreichen, *Postulate*, wie ich sie nennen will, die erfüllt sein müssen, wenn nicht das gesamte Prinzip größter Einfachheit ungültig werden, wenn nicht die grundlegenden klassischen Naturwissenschaften, Physik und Chemie in die Brüche gehen sollen.

Als grundlegend betrachte ich die Fragen: Ist das Weltall aus Substanzen aufgebaut? Oder aus Kräften? Gibt es Kräfte ohne Substanz? Das Prinzip größter Einfachheit muß die beiden letzten Fragen verneinen, die erste bejahen. Denn ohne Substanz müßten ja viele Kräfte von mathematischen Punkten, also von einem *Nichts* ausgehen, so die Gravitation, die Elastizität, die Atom- und Molekularkräfte, die elektrischen und magnetischen Kräfte, und manche derselben würden in diesen Nichtspunkten sogar unendlich groß, welche Möglichkeit die klassische Physik durchaus abzulehnen genötigt ist****. Außerdem erscheint der Weltaufbau aus Substanz einfacher als ihr Aufbau aus Kräften. Nur von der Substanz können Kräfte ausgehen. Die klassische Physik muß also fordern als

1. Postulat: Die Welt ist aus Substanzen aufgebaut, von denen Kräfte ausgehen.

Als erste Grundkraft, die jeder Substanz an sich eigen ist, verlangt die klassische Physik die Gravitation als unvermittelte Fernkraft. Die Hypothese einer vermittelten Fernkraft ist weniger einfach, wie ich in meinem Buche „Synthese des Stoffs" eingehend nachgewiesen habe†. Denn diese erste Hypothese zieht eine Reihe weiterer Hypothesen un-

---

* H. Dingler, Der Zusammenbruch der Wissenschaft. München 1926.

** H. Dingler, Die Grundlagen der Physik. 2. Aufl. Berlin und Leipzig 1923.

*** H. Dingler, Das Experiment, sein Wesen und seine Geschichte. München 1928.

**** L. Zehnder, Die Entwicklung des Weltalls. Tübingen 1928.

† L. Zehnder, Die Synthese des Stoffes. Halle a. d. S. 1924. S. 34.

mittelbar nach sich. Als zweite Grundkraft muß die klassische Physik der Substanz an sich vollkommene Elastizität zuschreiben, sonst wäre der kinetische Gaszustand undenkbar. Die absolut starre Substanz müßte sich bei allen Zusammenstößen von Körpern weiter zersplittern, bis ins Unendliche. Die absolut weiche Substanz müßte sich bei jedem Zusammenstoß sofort zusammenballen. Nur vollkommen elastische kleinste Teilchen können den kinetischen Gaszustand dauernd bewahren. Daher das

2. Postulat: *Von der Substanz an sich gehen zwei Grundkräfte aus: die Gravitation als unvermittelte Fernkraft und die Elastizität als Nähekraft.*

Nach den Anschauungen der klassischen Physik sind die Atome kleine substanzielle Körperchen, umgeben von Ätherhüllen, die die charakteristische Eigenart der Atome gewährleisten. Das Wasserstoffatom ist das kleinste Atom. Von seiner Ätherhülle sehen wir vorerst ab. Dann ist der Wasserstoffatomkern das kleinste abgegrenzte Substanzteilchen der Welt. Nach dem Prinzip größter Einfachheit muß die klassische Physik verlangen, daß dieser Wasserstoffatomkern die einfachst mögliche Form habe, also Kugelform. Denn im kugelförmigen von außen nicht beeinflußten Wasserstoffatomkern muß sich jeder Substanzpunkt genau gleich verhalten wie jeder andere gleich weit von seinem Kugelzentrum entfernte Substanzpunkt. Also lautet das

3. Postulat: *Der Wasserstoffatomkern ist kugelförmig.*

Vermöge der Isotopenfunde von Aston und seinen Mitarbeitern muß die Proutsche Hypothese, alle chemischen Atome seien aus Wasserstoffatomen als Uratomen aufgebaut, von der klassischen Physik zu Recht bestehend aufgefaßt werden. Dann mußten sich dereinst in einem Weltchaos die Kerne aller chemischen Atome naturnotwendig nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit und Stabilität aus Uratomen, als Aggregate derselben aufbauen, der Heliumkern aus vier Uratomen, als Kugeltetraeder, daraus dann durch weiteren Aufbau, verbunden mit teilweisem Abbau alle Kerne der ersten Mendelejeffschen Periode, mit ihren Isotopen*; durch Angliederung namentlich der am häufigsten entstandenen Sauerstoffkerne** an alle Kerne der ersten Periode bildeten sich dann die Kerne der chemischen Atome aller höheren Perioden, wie ich schon in meiner bereits erwähnten „Synthese des Stoffs" gezeigt habe. Mit diesem Aufbau der Atome aus ihren Uratomen erhalte ich neun weitere Postulate, auf deren Ableitung ich aber hier verzichten muß. Die vor 2 Jahren schon in Darmstadt und später an der Tagung des Gauvereins München vor-

* L. Zehnder, Annales Guébhard-Séverine, Neuchâtel **4**, 75, 1928.
** K. Hofmann, Anorganische Chemie. Braunschweig 1918. S. 9.

gewiesenen Atommodelle mögen wenigstens den Gang solcher Untersuchungen erkennen lassen.

Die klassische Physik faßt also die Atome als kleine homogene Substanzteilchen auf, die von Ätherhüllen umgeben sind. Somit setzt sie das Dasein des Äthers voraus. Gegen den Äther sind früher Einwände erhoben worden: im Weltraum müsse der Äther gasförmig und äußerst dünn sein, den sich in ihm bewegenden Körpern keinen merklichen Widerstand entgegensetzen; in wägbaren Substanzen müsse er sich aber wie ein fester Körper mit scherenden Kräften verhalten, weil sonst die Lichtpolarisation nicht erklärbar sei: scheinbar ein direkter Widerspruch. Auch sei die Aberration des Lichtes mit dem Ätherdasein unvereinbar*. Aber diese Einwände können nicht mehr aufrechterhalten werden**. Namentlich treten im gasförmigen Äther, besonders wenn er dicht ist, scherende Kräfte auf, wie auch in Luft. Man denke nur an das Einschrauben eines Flugzeugpropellers in Luft, das fast so geschieht, wie wenn Luft ein fester Körper wäre. Und die Lichtschwingungen geschehen noch *billionenmal* schneller als die Propellerrotationen. Der Kampf gegen das Ätherdasein muß also durch Aufstellung von Postulaten eröffnet werden, denen der Äther zu genügen hat, sofern er mit der klassischen Physik verträglich sein soll.

Wenn der Äther eine Substanz ist, die die Atomkerne mit Ätherhüllen umgibt, derart, daß diese Atomkerne bei Atomverbindungen zu Molekeln, zu flüssigen und festen Körpern voneinander getrennt bleiben, so verlangt das Prinzip größter Einfachheit, daß der Äther eine Substanz sei wie die Uratomsubstanz, nur quantitativ von ihr verschieden. Als leichteste Substanz der Welt muß dann der Äther im freien Weltraum gasförmig sein, so daß er den größtenteils mit ungeheuren Geschwindigkeiten diesen Raum durchfliegenden Körpern fast keinen Widerstand entgegensetzt. Der Äther muß atomistisch aufgebaut sein wie die Uratomsubstanz und alle aus ihr hervorgegangenen wägbaren Substanzen. Die Ätheratome müssen kugelförmig sein, sie müssen ungemein klein sein, sonst könnte nicht der Äther alle unsere festen Körper, auch die allerdichtesten, so leicht durchdringen. Der Äther muß der Gravitation unterworfen, er muß schwer sein wie alle anderen Substanzen, nur eben sehr viel leichter als sie, so daß er auch in dieser Hinsicht den ihn durchrasenden Weltkörpern nur einen geringen Widerstand entgegensetzt. Irgendeine Ausnahmestellung soll also dem Äther nicht zugebilligt werden, vermöge des Prinzips größter Einfachheit. Daher fordert die klassische Physik das

* L. Zehnder, Astron. Nachr. 1921, S. 5084.
** L. Zehnder, Entwicklung des Weltalls, S. 13ff.

4. Postulat: *Der Äther ist eine Substanz wie alle anderen Substanzen, nur quantitativ von ihnen verschieden.*

Im gasförmigen Äther muß die klassische Physik den Ätheratomen Eigengeschwindigkeiten zuschreiben, mit denen sie sich der kinetischen Gastheorie entsprechend bewegen. Sie muß fordern, daß für den Äther, der sich im gleichen abgeschlossenen Raum mit Gasen befindet, das Äquipartitionsgesetz gilt, die Energiegleichverteilung unter die verschiedenen Atomarten $\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2$, wie es ja auch für die sogenannte Brownsche Molekularbewegung gilt, zum mindesten annähernd, bei noch größeren Massenunterschieden. Weil nun also die Ätheratome — wegen der großen Durchlässigkeit aller festen Körper für den Äther — z. B. nur etwa ein Tausendstel der Uratomdurchmesser haben können, so ist die Masse eines Ätheratoms mindestens 1000^3, also milliardenmal kleiner als die des Uratoms. Ist außerdem die Ätheratomsubstanz an sich, die Substanz also, die die Ätheratome selber (etwa) homogen erfüllt, auch nur zehnmal leichter als die Uratomsubstanz an sich, so wird dadurch die Masse des Ätheratoms 10 Milliarden oder 10^{10} mal kleiner als die Masse des Uratoms. Nach dem Äquipartitionsgesetz muß dann die Eigengeschwindigkeit des Ätheratoms $\sqrt{10^{10}}$, also 10^5 mal größer sein als die Uratomeigengeschwindigkeit. Nun hat die Wasserstoffmolekel unter gewöhnlichen Gasbedingungen eine Eigengeschwindigkeit von etwa 2 km/sec, das Wasserstoffatom, das uns das Uratom liefert, rund gerechnet etwa 3 km/sec, das Ätheratom 10^5 mal mehr, also 300000 km/sec. Wir sehen, daß wir ganz in den Bereich der Lichtgeschwindigkeit hineinkommen. Dem Prinzip größter Einfachheit zufolge muß also die klassische Physik folgern, daß die Ätheratomgeschwindigkeit nach der kinetischen Gastheorie die Lichtgeschwindigkeit erzeugt, wie die Molekulargeschwindigkeit in Gasen die Schallgeschwindigkeit hervorbringt. Daher das

5. Postulat: *Die Ätheratomgeschwindigkeit ist von der Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit; erstere erzeugt letztere.*

Dann aber muß die Ätheratomgeschwindigkeit sogar etwa 400000 km/sec betragen, um nach der kinetischen Gastheorie die Lichtgeschwindigkeit erzeugen zu können, woraus das Äquipartitionsgesetz die Masse eines Ätheratoms als etwa den $1{,}78 \cdot 10^{10}$ Teil der Masse des Uratoms oder des Wasserstoffatomkerns fordert:

6. Postulat: *Das Ätheratom ist etwa* 17,8 *milliardenmal leichter als das Wasserstoffatom.*

Aus der Dichte ϱ des gasförmigen Äthers und aus der Ätheratomgeschwindigkeit v berechnet sich die Größe des Ätherdrucks $: \frac{1}{3} \varrho v^2$,

der nach der kinetischen Gastheorie auf allen Körpern im Äther lastet. Dieser Ätherdruck wirkt auf die Uratomaggregate wie eine Kohäsion, er drückt die Uratome gegeneinander, so daß an ihren Berührungsstellen kleine Berührungsflächen entstehen. Wegen des Äquipartitionsgesetzes verhält sich der Ätherdruck im gasförmigen Äther zum Gasdruck in Gasen, für den gleichen abgeschlossenen Raum, wie die Ätheratomzahl zur Molekelzahl des Gases; sicher ein sehr großes Zahlenverhältnis. Somit ergibt sich das

7. Postulat: Die Uratomaggregate, die Kerne der chemischen Atome werden durch einen mächtigen Ätherdruck zusammengepreßt.

In Äther von genügender Dichte, wie sie bei der andauernden Kontraktion des ursprünglichen Weltchaos allmählich entstanden ist (vgl. Synthese des Stoffs, Entwicklung des Weltalls), muß jeder wägbare Körper eine Ätherhülle erhalten, nach der kinetischen Gastheorie, wie er in trockener Luft eine Lufthülle, in feuchter Atmosphäre noch dazu eine Wasserhülle erhält, welche Hüllen experimentell genügend nachgewiesen worden sind. Denn das Ätheratom stürzt mit Lichtgeschwindigkeit gegen die Oberfläche des Körpers, deformiert sich an dieser, bis seine Geschwindigkeit auf Null reduziert ist, nimmt dann wieder die ursprüngliche Form an, gewinnt dabei eine umgekehrt gerichtete Geschwindigkeit und fliegt schließlich etwa mit derselben Geschwindigkeit wieder davon, mit der es angekommen ist. Für diese Deformation und Rückdeformation ist eine gewisse sehr kleine Zeit erforderlich. Wenn nun die Äherdichte nur groß genug ist, wenn nur eine genügende Zahl von Ätheratomen herumschwirren, muß während der Deformation des ersten Ätheratoms schon ein zweites Ätheratom herangeflogen kommen, auf das erste stoßen und es dadurch am Wegfliegen verhindern. Aber das zweite Ätheratom deformiert sich analog, wird von einem dritten am Wegfliegen verhindert, das dritte von einem vierten usf. Weil offenbar die Vorgänge an jeder Oberflächenstelle des Körpers die nämlichen sind, erhält jeder Körper in Äther von genügender Dichte eine Ätherhülle. Dies ist nun nicht mehr nur eine willkürliche Hypothese der klassischen Physik, sondern ihre bestimmte Forderung, unser

8. Postulat: Jedes Uratom, jedes Uratomaggregat erhält in Äther von genügender Dichte eine Ätherhülle; dadurch werden die Uratomaggregate zu chemischen Atomen.

Durch solche Ätherhüllen sind nun die Kerne der chemischen Atome gegen weiteren Aufbau und Abbau gefeit. Nur die größtmöglichen Energieaufwendungen, wie sie Rutherford benutzt hat, führen zur Atomzertrümmerung.

Allein im absolut leeren Raum vorhanden wäre das Wasserstoffatom ein sehr einfaches Gebilde: ruhend ein Uratom, umgeben von einer Ätherhülle. Tatsächlich kann sich das Wasserstoffatom in allen unseren Räumen nur in lebhafter Vibrationsbewegung befinden. Mit Lichtgeschwindigkeiten fliegen ja aus allen Richtungen Ätheratome gegen jede Stelle seiner Ätherhüllenoberfläche, peitschen die dort befindlichen Ätheratome auf, so daß sie sogar ihre Ätherhüllen wieder verlassen, gleichsam vergasen können. Aber andere langsamer heranfliegende Ätheratome werden statt ihrer eingefangen, gleichsam verflüssigt. Wegen dieses dynamischen Gleichgewichts an der Ätherhüllenoberfläche behält die Ätherhülle jedes Atoms ihre bestimmte Dicke. Aber die an der Ätherhüllenoberfläche aufgepeitschten Ätheratome übertragen ihre Vibrationen zum Teil auf die inneren Ätheratome der Hülle, von dieser auf den Atomkern. Von außen nach innen nimmt aber diese Vibrationsbewegung ab, bis zum Mittelpunkt. Daher das

9. Postulat: Jedes chemische Atom besitzt beständig eine ungeheure Vibrationsenergie, im Zustand absoluter Kälte die Nullpunktsenergie.

Wegen dieser unermeßlichen Beweglichkeit der Ätherhüllen sind vollkommen zentrale Zusammenstöße von chemischen Atomen fast unmöglich. Daraus folgt die scheinbare Kleinheit der Atomkerne und der Elektronen, nach Rutherfords bezüglichen Versuchen.

Die ungeheure im Äther beständig vorhandene Vibrationsenergie kann unseren Messungen nicht bis in die Neuzeit entgangen sein. Das Prinzip größter Einfachheit verlangt vielmehr für die klassische Physik, der kinetischen Gastheorie zufolge, das

10. Postulat: Die elektrische Energie ist ihrem Wesen nach die „Wärme des Äthers", der Elektrizitätsmenge entspricht eine Äthermenge, dem Potential die Äthertemperatur. Das Elektron ist ein Ätherwölkchen.

Daher ist jedes chemische Atom von einer Wolke heftig vibrierender negativer Elektrizität umgeben (Atomhypothese von Schrödinger).

Über den Aufbau von Molekeln, über die naturnotwendige Teilung der organischen Chemie in die drei bekannten Reiche, nach den Gesetzen der klassischen Physik, habe ich vor zwei Jahren in Darmstadt und nachher in München vorgetragen. Diese Aufbaue liefern weitere Postulate. Die betreffenden Modelle habe ich in meiner „Synthese des Stoffes", Halle a. S. 1924 und in den „Annales Guébhard-Séverine" 4, Neuchâtel 1928 beschrieben.

Die Diracschen und Maxwellschen Differentialgleichungen.

Von **Felix Joachim v. Wisniewski** in Łazin (Polen).

(Eingegangen am 7. Juni 1930.)

Es wird aus den Diracschen Gleichungen unter Hinzufügung gewisser Bedingungen ein System von Gleichungen gewonnen, welches den Maxwellschen Gleichungen ähnlich ist. Diese Gleichungen können interpretiert werden als Gleichungen des elektromagnetischen Feldes im Innern eines Elektronengases, dessen Elemente elektrische und magnetische Dipole sind.

Es wird hier gezeigt, daß, wenn man zu den vier Gleichungen von Dirac*:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{ic}\frac{\partial\psi_3}{\partial t}+i\frac{\partial\psi_4}{\partial x}+\frac{\partial\psi_4}{\partial y}+i\frac{\partial\psi_3}{\partial z}+\frac{2\pi mc}{h}\psi_1=0,\\
&\frac{1}{ic}\frac{\partial\psi_4}{\partial t}+i\frac{\partial\psi_3}{\partial x}-\frac{\partial\psi_3}{\partial y}-i\frac{\partial\psi_4}{\partial z}+\frac{2\pi mc}{h}\psi_2=0,\\
&\frac{1}{ic}\frac{\partial\psi_1}{\partial t}-i\frac{\partial\psi_2}{\partial x}-\frac{\partial\psi_2}{\partial y}-i\frac{\partial\psi_1}{\partial z}+\frac{2\pi mc}{h}\psi_3=0,\\
&\frac{1}{ic}\frac{\partial\psi_2}{\partial t}-i\frac{\partial\psi_1}{\partial x}+\frac{\partial\psi_1}{\partial y}+i\frac{\partial\psi_2}{\partial z}+\frac{2\pi mc}{h}\psi_4=0,
\end{aligned}\right\}\qquad(a)$$

die folgenden vier Relationen:

$$\left.\begin{aligned}
&\bar\psi_1\frac{\partial\psi_3}{\partial t}+\bar\psi_2\frac{\partial\psi_4}{\partial t}=\psi_3\frac{\partial\bar\psi_1}{\partial t}+\psi_4\frac{\partial\bar\psi_2}{\partial t},\\
&\bar\psi_1\frac{\partial\psi_3}{\partial x}+\bar\psi_2\frac{\partial\psi_4}{\partial x}=\psi_3\frac{\partial\bar\psi_1}{\partial x}+\psi_4\frac{\partial\bar\psi_2}{\partial x},\\
&\bar\psi_1\frac{\partial\psi_3}{\partial y}+\bar\psi_2\frac{\partial\psi_4}{\partial y}=\psi_3\frac{\partial\bar\psi_1}{\partial y}+\psi_4\frac{\partial\bar\psi_2}{\partial y},\\
&\bar\psi_1\frac{\partial\psi_3}{\partial z}+\bar\psi_2\frac{\partial\psi_4}{\partial z}=\psi_3\frac{\partial\bar\psi_1}{\partial z}+\psi_4\frac{\partial\bar\psi_2}{\partial z}
\end{aligned}\right\}\qquad(b)$$

addiert, sich aus (a) und (b) ein System von acht Gleichungen aufbauen läßt, welches den Maxwellschen Gleichungen eines elektromagnetischen Feldes ähnlich ist.

---

* H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik. ZS. f. Phys. **46**, 1—46, 1927.

Durch leichte Rechnung erhalten wir die folgenden Differentialgleichungen:

$$\frac{4\pi mc}{h}(\psi_1\overline{\psi}_1+\psi_2\overline{\psi}_2+\psi_3\overline{\psi}_3+\psi_4\overline{\psi}_4)=\frac{\partial}{\partial x}\{i(\psi_1\overline{\psi}_4+\psi_2\overline{\psi}_3-\overline{\psi}_1\psi_4-\psi_3\overline{\psi}_2)\}$$
$$+\frac{\partial}{\partial y}\{\overline{\psi}_2\psi_3+\psi_2\overline{\psi}_3-\psi_1\overline{\psi}_4-\overline{\psi}_1\psi_4\}$$
$$+\frac{\partial}{\partial z}\{i(\psi_1\overline{\psi}_3+\psi_4\overline{\psi}_2-\psi_2\overline{\psi}_4-\overline{\psi}_1\psi_3)\},\quad (c_1)$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\{i(\psi_1\overline{\psi}_4+\psi_2\overline{\psi}_3-\overline{\psi}_2\psi_3-\overline{\psi}_1\psi_4)\}+\frac{4\pi mc}{h}\{\psi_1\overline{\psi}_2+\psi_2\overline{\psi}_1-\psi_4\overline{\psi}_3-\psi_3\overline{\psi}_4\}$$
$$=\frac{\partial}{\partial y}\{\psi_1\overline{\psi}_3+\psi_3\overline{\psi}_1-\psi_2\overline{\psi}_4-\psi_4\overline{\psi}_2\}-\frac{\partial}{\partial z}\{i(\psi_1\overline{\psi}_4+\psi_3\overline{\psi}_2-\psi_2\overline{\psi}_3-\psi_4\overline{\psi}_1)\},\quad (c_2)$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\{\psi_2\overline{\psi}_3-\psi_1\overline{\psi}_4-\overline{\psi}_1\psi_4+\overline{\psi}_2\psi_3\}+\frac{4\pi mc}{h}\{i(\psi_1\overline{\psi}_2-\overline{\psi}_1\psi_2+\psi_4\overline{\psi}_3-\overline{\psi}_4\psi_3)\}$$
$$=\frac{\partial}{\partial z}\{\overline{\psi}_2\psi_3+\overline{\psi}_1\psi_4+\overline{\psi}_4\psi_1+\overline{\psi}_3\psi_2\}-\frac{\partial}{\partial x}\{\overline{\psi}_1\psi_3+\overline{\psi}_3\psi_1-\overline{\psi}_2\psi_4-\overline{\psi}_4\psi_2\},\quad (c_3)$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\{i(\psi_1\overline{\psi}_3+\psi_4\overline{\psi}_2-\overline{\psi}_1\psi_3-\psi_2\overline{\psi}_4)\}+\frac{4\pi mc}{h}\{\psi_1\overline{\psi}_1-\psi_2\overline{\psi}_2-\psi_3\overline{\psi}_3+\psi_4\overline{\psi}_4\}$$
$$=\frac{\partial}{\partial x}\{i(\psi_1\overline{\psi}_4+\psi_3\overline{\psi}_2-\psi_4\overline{\psi}_1-\psi_2\overline{\psi}_3)\}-\frac{\partial}{\partial y}\{\psi_4\overline{\psi}_1+\psi_3\overline{\psi}_2+\psi_2\overline{\psi}_3+\psi_1\overline{\psi}_4\},\quad (c_4)$$

$$0=\frac{\partial}{\partial x}\{\overline{\psi}_1\psi_4+\overline{\psi}_2\psi_3+\overline{\psi}_3\psi_2+\overline{\psi}_4\psi_1\}$$
$$+\frac{\partial}{\partial y}\{i(\overline{\psi}_2\psi_3+\overline{\psi}_4\psi_1-\overline{\psi}_1\psi_4-\overline{\psi}_3\psi_2)\}$$
$$+\frac{\partial}{\partial z}\{\overline{\psi}_1\psi_3-\overline{\psi}_2\psi_4+\overline{\psi}_3\psi_1-\overline{\psi}_4\psi_2\},\quad (d_1)$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\{\overline{\psi}_1\psi_3+\psi_1\overline{\psi}_3-\psi_2\overline{\psi}_4-\psi_4\overline{\psi}_2\}=\frac{\partial}{\partial y}\{i(\psi_2\overline{\psi}_3+\psi_1\overline{\psi}_4-\psi_4\overline{\psi}_1-\overline{\psi}_2\psi_3)\}$$
$$-\frac{\partial}{\partial x}\{\overline{\psi}_2\psi_3+\psi_2\overline{\psi}_3-\overline{\psi}_1\psi_4-\overline{\psi}_4\psi_1\},\quad (d_2)$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\{\overline{\psi}_1\psi_4+\overline{\psi}_2\psi_3+\overline{\psi}_3\psi_2+\overline{\psi}_4\psi_1\}=\frac{\partial}{\partial z}\{\overline{\psi}_2\psi_3+\psi_2\overline{\psi}_3-\psi_1\overline{\psi}_4-\overline{\psi}_1\psi_4\}$$
$$-\frac{\partial}{\partial y}\{i(\psi_1\overline{\psi}_3+\psi_4\overline{\psi}_2-\psi_2\overline{\psi}_4-\overline{\psi}_1\psi_3)\},\quad (d_3)$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\{i(\overline{\psi}_2\psi_3+\overline{\psi}_4\psi_1-\overline{\psi}_1\psi_4-\overline{\psi}_3\psi_2)\}=\frac{\partial}{\partial x}\{i(\psi_1\overline{\psi}_3+\psi_4\overline{\psi}_2-\psi_2\overline{\psi}_4-\overline{\psi}_1\psi_3)\}$$
$$-\frac{\partial}{\partial z}\{i(\psi_1\overline{\psi}_4+\psi_2\overline{\psi}_3-\overline{\psi}_1\psi_4-\psi_3\overline{\psi}_2)\}.\quad (d_4)$$

Wie man sich leicht überzeugt, sind diese acht Differentialgleichungen ähnlich gebaut wie die Gleichungen von Maxwell.

Es ist deshalb möglich, sie als Gleichungen des elektromagnetischen Feldes zu interpretieren. Durch Identifizierung mit den Gleichungen:

$$\operatorname{Div} \vec{E} = 4\pi\varrho, \qquad \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\vec{u}}{c}\cdot 4\pi = \operatorname{rot} \vec{H},$$

$$\operatorname{Div} \vec{H} = 0, \qquad \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\operatorname{rot} \vec{E}$$

erhalten wir folgende Ausdrücke für die Komponenten E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z des elektromagnetischen Feldes:

$$\begin{aligned}
E_x &= \varkappa\cdot i\cdot(\psi_1\bar{\psi}_4 + \psi_2\bar{\psi}_3 - \bar{\psi}_1\psi_4 - \psi_3\bar{\psi}_2),\\
E_y &= \varkappa\cdot(\bar{\psi}_2\psi_3 + \psi_2\bar{\psi}_3 - \psi_1\bar{\psi}_4 - \bar{\psi}_1\psi_4),\\
E_z &= \varkappa\cdot i\cdot(\psi_1\bar{\psi}_3 + \psi_4\bar{\psi}_2 - \psi_2\bar{\psi}_4 - \bar{\psi}_1\psi_3),\\
H_x &= \varkappa(\bar{\psi}_1\psi_4 + \bar{\psi}_3\psi_3 + \bar{\psi}_2\psi_3 + \bar{\psi}_4\psi_1),\\
H_y &= \varkappa\cdot i\cdot(\psi_1\bar{\psi}_4 + \psi_3\bar{\psi}_2 - \bar{\psi}_2\psi_3 - \psi_4\bar{\psi}_1),\\
H_z &= \varkappa\cdot(\bar{\psi}_1\psi_3 + \bar{\psi}_3\psi_1 - \bar{\psi}_2\psi_4 - \bar{\psi}_4\psi_2).
\end{aligned}$$

Entsprechend folgen für die Elektrizitätsdichte ϱ und die Stromkomponenten u_x, u_y, u_z die bekannten Ausdrücke:

$$\varrho = \varkappa\cdot\frac{mc}{h}\cdot(\psi_1\bar{\psi}_1 + \psi_2\bar{\psi}_2 + \bar{\psi}_3\psi_3 + \psi_4\bar{\psi}_4),$$

$$u_x = \varkappa\cdot\frac{mc^2}{h}\cdot(\psi_1\bar{\psi}_2 + \bar{\psi}_2\psi_1 - \psi_4\bar{\psi}_3 - \psi_3\bar{\psi}_4),$$

$$u_y = \varkappa\cdot\frac{mc^2}{h}(\psi_1\bar{\psi}_2 - \bar{\psi}_1\psi_2 + \psi_4\bar{\psi}_3 - \bar{\psi}_4\psi_3)\cdot i,$$

$$u_z = \varkappa\cdot\frac{mc^2}{h}(\psi_1\bar{\psi}_1 - \psi_2\bar{\psi}_2 - \bar{\psi}_3\psi_3 + \psi_4\bar{\psi}_4).$$

$\varkappa$ bezeichnet hier eine Konstante.

Wenn man also die Zusatzrelationen (b) voraussetzt, so lassen sich aus den Gleichungen von Dirac die elektromagnetischen Größen durch die Funktionen $\psi_1\psi_2\psi_3\psi_4$ ausdrücken.

Diese Ausdrücke von E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z nehmen eine übersichtliche Gestalt an, wenn man die folgenden Matrizen einführt:

$$c_x = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad c_y = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad c_z = \begin{vmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \end{vmatrix},$$

$$h_x = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad h_y = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad h_z = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

Wie leicht zu verifizieren ist, lauten die Ausdrücke von $E_x E_y E_z$, $H_x H_y H_z$ wie folgt:

$$\begin{aligned} E_x &= \varkappa \bar{\psi} c_x \psi, & H_x &= \varkappa \bar{\psi} h_x \psi, \\ E_y &= \varkappa \bar{\psi} c_y \psi, & H_y &= \varkappa \bar{\psi} h_y \psi, \\ E_z &= \varkappa \bar{\psi} c_z \psi, & H_z &= \varkappa \bar{\psi} h_z \psi. \end{aligned}$$

Entsprechend haben wir für ϱ, u_x, u_y, u_z die bekannten Ausdrücke:

$$\varrho = \frac{mc}{h} \cdot \varkappa \bar{\psi} \alpha_0 \psi,$$

$$u_x = \frac{mc^2}{h} \cdot \varkappa \bar{\psi} \alpha_1 \psi, \quad u_y = \frac{mc^2}{h} \cdot \varkappa \bar{\psi} \alpha_2 \psi, \quad u_z = \frac{mc^2}{h} \cdot \varkappa \bar{\psi} \alpha_3 \psi,$$

wo

$$\alpha_0 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad \alpha_1 = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{vmatrix},$$

$$\alpha_2 = \begin{vmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & -i & 0 \end{vmatrix}, \quad \alpha_3 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Durch Eliminieren von $\varkappa$ zwischen E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z, u_x, u_y, u_z und $\varrho = N_0 e$ erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} E_x &= 4\pi \left\{\frac{eh}{4\pi mc}\right\} N_0 \frac{\bar{\psi} c_x \psi}{\bar{\psi} \alpha_0 \psi}, \quad E_y = 4\pi \left\{\frac{eh}{4\pi mc}\right\} N_0 \frac{\bar{\psi} c_y \psi}{\bar{\psi} \alpha_0 \psi}, \\ E_z &= 4\pi \left\{\frac{eh}{4\pi mc}\right\} N_0 \cdot \frac{\bar{\psi} c_z \psi}{\bar{\psi} \alpha_0 \psi}. \end{aligned}\right\} \quad (\Omega_1)$$

$$\left.\begin{aligned} H_x &= 4\pi \left\{\frac{eh}{4\pi mc}\right\} N_0 \cdot \frac{\bar{\psi} h_x \psi}{\bar{\psi} \alpha_0 \psi}, \quad H_y = 4\pi \left\{\frac{eh}{4\pi mc}\right\} \cdot N_0 \cdot \frac{\bar{\psi} h_y \psi}{\bar{\psi} \alpha_0 \psi}, \\ H_z &= 4\pi \left\{\frac{eh}{4\pi mc}\right\} N_0 \frac{\bar{\psi} h_z \psi}{\bar{\psi} \alpha_0 \psi}. \end{aligned}\right\} \quad (\Omega_2)$$

$$u_x = N_0 c \cdot \frac{\bar{\psi} \alpha_1 \psi}{\bar{\psi} \alpha_0 \psi}, \quad u_y = N_0 c \cdot \frac{\bar{\psi} \alpha_2 \psi}{\bar{\psi} \alpha_0 \psi}, \quad u_z = N_0 c \cdot \frac{\bar{\psi} \alpha_3 \psi}{\bar{\psi} \alpha_0 \psi}. \quad (\Omega_3)$$

Diese Ausdrücke von E_s und H_s zeigen eine Analogie mit den Ausdrücken:

$$\vec{E} = 4\pi N_0 \vec{\varepsilon}, \qquad \vec{H} = 4\pi N_0 \vec{\mu} \tag{ω}$$

des elektromagnetischen Feldes im Innern eines Mediums, dessen Elemente elektrische Momente $\vec{\varepsilon}$ und magnetische Momente $\vec{\mu}$ haben.

Auf Grund dieser Analogie können wir behaupten, daß die Gleichungen (e) und (d) das Verhalten des elektromagentischen Feldes im Innern eines Elektronengases beschreiben, wenn den Elektronen elektrische und magnetische Momente zugeschrieben werden.

Durch Gleichsetzen der Ausdrücke (Ω_i) mit den Ausdrücken ($\bar{\omega}$) erhalten wir für die Komponenten ε_s des elektrischen Momentes des Elektrons und die Komponente $\bar{u}_s$ des magnetischen Momentes eines Elektrons folgende Ausdrücke:

$$\varepsilon_s = \frac{eh}{4\pi mc} \frac{\bar{\psi} c_s \psi}{\bar{\psi} \alpha_0 \psi}, \qquad \mu_s = \frac{eh}{4\pi mc} \cdot \frac{\bar{\psi} h_s \psi}{\bar{\psi} \alpha_0 \psi},$$

wo $s = x, y, z$.

Für die Komponenten des Verschiebungsstroms im Innern eines Elektronengases finden wir, da definitionsgemäß der Verschiebungsstrom $= \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ ist, folgenden Ausdruck:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{eh}{4\pi mc} N_0 \frac{\bar{\psi} c_s \psi}{\bar{\psi} \alpha_0 \psi} \right\}.$$

Der entsprechende magnetische Verschiebungsstrom lautet dann:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{eh}{4\pi mc} N_0 \frac{\bar{\psi} h_s \psi}{\bar{\psi} \alpha_0 \psi} \right\}.$$

Die hier angegebene Interpretation der Gleichungen (e) und (d) ist nur dann möglich, wenn wir postulieren, daß die Diracschen Gleichungen (a) das Verhalten eines Elektronengases beschreiben, dessen Elemente elektrische und magnetische Momente haben, und wenn alle Kräfte, welche nicht von diesen Momenten ausgeübt werden, wie z. B. die Coulombsche Kraft, vernachlässigt werden.

Berichtigung zu meiner Arbeit: „Berechnung der Röntgen-*K*-Terme usw.“*

Von **W. Braunbek** in Stuttgart.

(Eingegangen am 10. Juli 1930.)

Bei der Berechnung der Röntgen-*K*-Terme von Krypton und Xenon ist mir leider ein Fehler unterlaufen. Es wurden nämlich zur Berechnung bei Kr die Besetzungszahlen 2 — 8 — 8 — 18 für die *K*-, *L*-, *M*- und *N*-Schale benutzt statt, wie es infolge der Auffüllung der inneren Schalen richtig ist, 2 — 8 — 18 — 8. Ebenso bei X die Besetzungszahlen 2 — 8 — 8 — 18 — 18 statt 2 — 8 — 18 — 18 — 8. Rechnet man mit den richtigen Besetzungszahlen, so erhält man um einige Prozente verschiedene Werte für die *K*-Terme.

Die zwei letzten Zeilen der Tabelle 2 werden dann:

Element	J_k berechnet mit S_{max}	J_k berechnet mit S_{min}	J_k empirisch	Abweichung $(J_{emp} - J_{min})$ %	Abweichung $(J_{emp} - J_{max})$ %
36 Kr	14 360	13 260	14 270	+ 7,1	— 0,6
54 X	34 560	32 440	34 480	+ 5,9	— 0,2

Es bleibt also immer noch der empirische Wert zwischen den beiden berechneten. Aber er stimmt jetzt, gerade im Gegensatz zu vorher, mit demjenigen berechneten *K*-Term weitaus besser (auf einige Promille) überein, welchem der *größte* *s*-Wert zugrunde liegt. Außerdem ist die relative Diskrepanz der extremen berechneten Termwerte untereinander etwas größer.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Juli 1930.

---

* W. Braunbek, ZS. f. Phys. **63**, 154—164, 1930.

Zur Deutung der Molekelspektren V.

Die angeregten Elektronenterme von Molekeln mit zwei gleichen Kernen (H_2, He_2, Li_2, N_2^+, N_2 ...).

Von **F. Hund** in Leipzig.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1930.)

Früher gegebene Methoden der Deutung und qualitativen Vorhersage von Molekelspektren werden vervollständigt, so daß sie auch von den angeregten Elektronentermen Rechenschaft geben können. Die für das Spektrum in erster Linie in Betracht kommenden Terme werden gewonnen, indem man einen den tiefsten Zuständen des Molekelions entsprechenden „Rest" durch ein rotationssymmetrisches Kraftfeld ersetzt und die durch Zufügung eines „Leuchtelektrons" entstehenden Terme betrachtet. Diese Methode wird hier für den Fall zweier gleicher Kerne diskutiert; dabei wird der Begriff der Valenzbindung und des hochgehobenen Elektronenterms (Mullikens promoted electron) erläutert. Es ergeben sich ziemlich zwangsläufig für H_2, He_2, Li_2, N_2^+ Schemata der Elektronenterme, die den empirisch gefundenen entsprechen; Einzelheiten der Methode lassen sich durch Vergleich der theoretischen und empirischen Schemata diskutieren. Bei N_2 ergibt sich wenigstens ein rohes Verstehen des empirischen Spektrums.

R. S. Mulliken* und ich** hatten versucht, die Elektronentermschemata der zweiatomigen Molekeln dadurch dem Verständnis näher zu bringen, daß wir den einzelnen Elektronen im Zweizentrensystem Quantenzahlen zuschrieben. Es gelang dies für die Grundterme der empirisch bekannten Molekeln und einige höhere Terme. Dabei ging Mulliken von den empirisch gefundenen Eigenschaften der Spektren aus (der Schlüssel war der verkehrte $^2\Pi$-Term der Molekeln mit 13 Elektronen); ich versuchte die Termschemata systematisch aufzubauen. Die Grundzustände behandelte auch J. E. Lennard-Jones***. G. Herzberg**** versuchte einen Zusammenhang mit den Dissoziationsprodukten herzustellen. Seit diesen Arbeiten ist die empirische Kenntnis einiger Molekeln sehr gefördert worden, besonders die sehr schwierige Ordnung des H_2-Spektrums† und die des

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186, 761, 1928; **33**, 730, 1929.

** F. Hund, ZS. f. Phys. **51**, 759, 1928 (im folgenden kurz IV genannt).

*** J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **25**, 668, 1929.

**** G. Herzberg, ZS. f. Phys. **57**, 601, 1929.

† O. W. Richardson und K. Das, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 688, 1928; **125**, 309, 1929; O. W. Richardson und P. M. Davidson, ebenda **123**, 54, 466, 1929; **124**, 50, 69, 1929; **125**, 23, 1929; O. W. Richardson, Trans. Faraday Soc. **25**, 686, 1929; Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 487, 1930; W. Finkelnburg und R. Mecke, ZS. f. Phys. **54**, 198, 597, 1929; A. Schaafsma u. G. H. Dieke, ebenda **55**, 164, 1929; G. H. Dieke, ebenda **55**, 447, 1929; W. Weizel, ebenda **55**, 483, 1929; **56**, 727, 1929; W. Finkelnburg, E. Lau und O. Reichenheim, ebenda **61**, 782, 1930.

He_2-Spektrums* sind zu einem gewissen Abschluß gelangt. Dabei sind wesentliche Schritte in der theoretischen Deutung der höheren Terme besonders von W. Weizel** getan.

Zu leisten ist noch die völlige *Eingliederung* der Behandlung der höher angeregten Terme, also *des Aufbaues des ganzen im Spektrum erscheinenden Elektronentermschemas in ein theoretisch systematisches Verfahren.*

Ein solches muß natürlich, genau wie früher, ausgehen von einer weitgehend vereinfachten Molekel. Wie weit solche Vereinfachungen zweckmäßig sind, kann aber entschieden werden durch Vergleich der theoretischen Folgerungen mit dem jetzt reicheren empirischen Material.

Wenn im folgenden ein solches systematisches Verfahren geschildert und mit den empirischen Spektren gerechtfertigt wird, so darf dabei nicht vergessen werden, daß Vereinfachungen, die in einfachen Fällen (wie etwa bei leichten Kernen) erlaubt sind, in anderen Fällen nicht mehr gelten. Das folgende Verfahren ist vielmehr aufzufassen als eine Art Normalschema, nach dem man versuchen soll, die Molekeln zu behandeln, bis man eben an die Grenzen kommt, wo es entweder anfängt, zu willkürlich zu werden, oder gar der Erfahrung widerspricht. Immerhin wird sich zeigen, daß das Verfahren trotz seiner großen Einfachheit imstande ist, die bisher genauer bekannten Molekelspektren zu erfassen. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf Molekeln mit zwei gleichen Kernen.

I. Bezeichnungen und allgemeine Regeln für Elektronenterme.

Es sei an einige *Bezeichnungen* für Atom- und Zweizentrensystemterme erinnert. *Atomtermmultipletts* bezeichnen wir in bekannter Weise durch die Quantenzahlen S (Multiplizität $2S+1$) und L und die Symbole ${}^1S\,{}^1P\,{}^1D\ldots{}^2S\,{}^2P\,{}^2D\ldots$ Ein Atomterm heißt gerade oder ungerade, je nachdem ob die Eigenfunktion (ohne Spin) bei Spiegelung aller Koordinaten am Nullpunkt ungeändert bleibt oder mit -1 multipliziert wird. Einzelne Elektronen bezeichnen wir durch die Quantenzahlen l und die Symbole $1s$, $2s$, $2p$,

---

* W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. London (A) **101**, 38, 1922; **103**, 315, 1923; **118**, 157, 1928; **121**, 381, 1928; Trans. Faraday Soc. **25**, 694, 1929; W. E. Curtis und R. G. Long, Proc. Roy. Soc. London (A) **108**, 513, 1925; W. E. Curtis und A. Harvey, ebenda **125**, 484, 1929; W. Weizel und Ch. Füchtbauer, ZS. f. Phys. **44**, 431, 1927; G. H. Dieke, T. Takamine, T. Suga, ebenda **49**, 637, 1928; W. Weizel, ebenda **51**, 328, 1928; **52**, 175, 1928; **54**, 321, 1929; **56**, 727, 1929; G. H. Dieke, S. Imanishi, T. Takamine, ebenda **54**, 826, 1929; **57**, 305, 1929; W. Weizel und E. Pestel, ebenda **56**, 197, 1929; G. H. Dieke, ebenda **57**, 71, 1929.

** W. Weizel, l. c.; ZS. f. Phys. **59**, 320, 1930.

$3s$, $3p$, $3d$ ... Ein Atomterm ist gerade oder ungerade, je nachdem $\sum_\tau l_\tau$ für alle Elektronen gerade oder ungerade ist. *Zweizentrensystemterme* betrachten wir als Terme einer bestimmten Zahl Elektronen im Kraftfeld zweier fester Zentren; ihre Eigenfunktion (ohne Spin) ist eine Funktion aller Koordinaten der Elektronen und enthält den Zentrenabstand als Parameter. Wir bezeichnen die Zweizentrensystem-Termmultipletts in bekannter Weise* durch die Quantenzahlen S und Λ und die Symbole ${}^1\Sigma\ {}^1\Pi\ {}^1\Delta$ ... ${}^2\Sigma\ {}^2\Pi\ {}^2\Delta$ ... Ein Σ-Term heißt Σ^+ bzw. Σ^-, je nachdem ob die Eigenfunktion bei Spiegelung an einer durch die Zentrenachse gehenden Ebene ungeändert bleibt oder mit -1 multipliziert wird. Π, Δ ...-Terme sind immer mit dem Gewicht 2 entartet, die eben genannte Unterscheidung ist bei ihnen unmöglich. Im Zweizentrensystem mit gleichen Kernen unterscheiden wir noch gerade und ungerade Terme ($\Sigma_g \Sigma_u \Pi_g \Pi_u$ ...), je nachdem ob die Eigenfunktion bei Spiegelung am Mittelpunkt der Kernverbindung ungeändert bleibt oder mit -1 multipliziert wird**. Es gilt die Auswahlregel $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ und bei gleichen Zentren: es kombinieren nur gerade und ungerade Terme miteinander***. Terme mit verschiedenem S kombinieren bei leichten Molekeln nur schwach.

Einzelne Elektronen werden durch die Quantenzahlen λ und die Symbole $\sigma\pi\delta$ ... bezeichnet; bei gleichen Kernen können wir gerade und ungerade Terme der einzelnen Elektronen unterscheiden ($\sigma_g \sigma_u \pi_g \pi_u$ ...).

Für die *Aufgabe, die Elektronenterme einer Molekel mit gegebenen Kernladungen und gegebener Elektronenzahl qualitativ vorherzusagen* oder ein empirisch bekanntes Termschema theoretisch zu deuten, hat man die folgenden Möglichkeiten.

---

* Die Bezeichnungen sind dieselben wie in F. Hund, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **8**, 147, 1929; nur wird entsprechend der neuen Verabredung der Bandenforscher Ω statt I (Jota) und Σ^+ und Σ^- statt Σ und Σ' geschrieben.

** Die Unterscheidungen sind eingeführt von F. Hund (ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927), R. de L. Kronig (ebenda **46**, 814,; **50**, 347, 1928) und E. Wigner und E. E. Witmer (ebenda **51**, 859, 1928). Die geraden und ungeraden Terme sind hier Terme des Zweizentrensystems mit gleichen Zentren; die (Rotations-) Terme der fertigen Molekel lassen sich bei gleichen und ungleichen Kernen mit Hilfe der Spiegelung am Nullpunkt des Koordinatensystems ebenfalls in zwei Gruppen einteilen, für die wie bei Atomen die Bezeichnung gerade und ungerade bequem ist. Eine Verwechslung ist wohl nicht zu befürchten, da es sich einmal um Terme eines Zweizentrensystems (nur bei gleichen Kernen), das andere Mal um Rotationsterme einer Molekel handelt.

*** Aus diesem Grunde ist die Unterscheidung mit Hilfe der Spiegelung am Mittelpunkt der Zentrenverbindung vorzuziehen der Unterscheidung mit Hilfe der Spiegelung an der Mittelebene senkrecht zur Zentrenachse.

Man kennt die Terme des der Molekel entsprechenden Zweizentrensystems für die Zentrenabstände ($2a$) Null und Unendlich entweder genau aus empirisch bekannten Atomspektren oder genähert bzw. qualitativ aus der Theorie der Atomspektren. Man weiß ferner, in was für Terme ein Atomterm aufspaltet, wenn man den Kern teilt und die Teile etwas auseinanderrückt. Ein Atomterm mit den Quantenzahlen S und L spaltet auf in Zweizentrensystemterme mit den Quantenzahlen S und $\Lambda = 0, 1, 2 \ldots L$. Die Regel dafür, ob der Σ-Term ein Σ^+- oder Σ^--Term ist, ist anscheinend bisher noch nicht angegeben. Man sieht aber leicht:

Gerade Atomterme geben Σ^+ oder Σ^-, je nachdem ob L gerade oder ungerade ist; ungerade Atomterme geben Σ^+ oder Σ^-, je nachdem ob L ungerade oder gerade ist.

Die Eigenfunktion der Σ-Komponente eines Atomterms hat die Form

$$F(r, \beta, \gamma) = \sum_\nu f_\nu(r)\, d^L_{0,\nu}(\beta)\, e^{i\nu\gamma},$$

wo r die Relativkoordinaten, β und γ zwei der Eulerschen Winkel und $d^L_{\mu\nu}(\beta)$ die in den Darstellungen der dreidimensionalen Drehgruppe auftretenden Funktionen sind*. Es ist

$$d^L_{0,\nu}(\beta) = (-1)^\nu d^L_{0,-\nu}(\beta), \qquad d^L_{0,\nu}(\beta) = (-1)^L d^L_{0,-\nu}(\pi - \beta),$$

und wenn wir reelle F betrachten:

$$f_\nu(r) = (-1)^\nu \widetilde{f_{-\nu}}(r).$$

Spiegelung an einer Ebene durch die ausgezeichnete Achse ($r, \beta, \gamma \to \bar{r}, \beta, -\gamma$) führt F über in

$$F(\bar{r}, \beta, -\gamma) = \sum_\nu \widetilde{f_\nu(\bar{r})}\, d^L_{0,\nu}(\beta)\, e^{i\nu\gamma},$$

d. h. es ist

$$f_\nu(r) = (-1)^k \widetilde{f_\nu(\bar{r})},$$

wo k bei Σ^+-Termen gleich 0, bei Σ^--Termen gleich 1 ist. Spiegelung am Ursprung des Koordinatensystems ($r, \beta, \gamma \to \bar{r}, \pi - \beta, \pi - \gamma$) gibt

$$F(\bar{r}, \pi - \beta, \pi - \gamma) = \sum (-1)^L \widetilde{f_\nu(\bar{r})}\, d^L_{0,\nu}(\beta)\, e^{i\nu\gamma} = (-1)^{L+k} F(r, \beta, \gamma).$$

Wenn die Teile, in die der Kern geteilt wird, gleich sind, so gehen gerade (ungerade) Atomterme in gerade (ungerade) Zweizentrensystemterme über. Die energetische Reihenfolge der Terme, in die ein Atomterm aufspaltet, hängt von Eigenschaften ab, die nicht durch S, L, gerade oder ungerade ausgedrückt sind.

---

* E. Wigner, ZS. f. Phys. **43**, 624, 1927.

Die Mannigfaltigkeit der *Terme, in die ein Term zweier unendlich weit getrennter Atome* (oder Ionen) *aufspaltet*, wenn man die Kerne etwas nähert, ist ebenfalls bekannt*. Für ungleiche Kerne gilt: Aus zwei Atomen in Zuständen $S_1 L_1 S_2 L_2$ ($L_1 \geqq L_2$) entstehen Zweizentrensystemterme mit allen S gleich $S_1 + S_2$, $S_1 + S_2 - 1 \ldots$, $|S_1 - S_2|$ und allen Λ mit den Werten

$$\begin{array}{llll} L_1+L_2 & L_1+L_2-1 & L_1+L_2-2 \ldots & L_1-L_2 \ldots \; 1 \; 0, \\ & L_1+L_2-1 & L_1+L_2-2 \ldots & L_1-L_2 \ldots \; 1 \; 0, \\ & & L_1+L_2-2 \ldots & L_1-L_2 \ldots \; 1 \; 0, \\ & & \ldots \quad .. & \ldots \; . \; . \\ & & & L_1-L_2 \ldots \; 1 \; 0. \end{array}$$

Von den $2L_2 + 1$ Σ-Termen sind L_2 Terme Σ^+, L_2 Terme Σ^-; der übrige ist Σ^+, wenn $L_1 + L_2$ gerade und beide Atomterme gerade oder ungerade sind oder wenn $L_1 + L_2$ ungerade und von den beiden Atomtermen einer gerade und einer ungerade ist; der übrige ist Σ^-, wenn $L_1 + L_2$ gerade und von den beiden Atomtermen einer gerade und einer ungerade ist oder wenn $L_1 + L_2$ ungerade und beide Atomterme gerade oder ungerade sind. Beispiel: ${}^2D_g + {}^3P_u$ gibt:

$$\begin{array}{ll} {}^4\Phi\, {}^4\Delta\, {}^4\Pi\, {}^4\Sigma^+, & {}^2\Phi\, {}^2\Delta\, {}^2\Pi\, {}^2\Sigma^+, \\ {}^4\Delta\, {}^4\Pi\, {}^4\Sigma^+, & {}^2\Delta\, {}^2\Pi\, {}^2\Sigma^+, \\ {}^4\Pi\, {}^4\Sigma^-, & {}^2\Pi\, {}^2\Sigma^-. \end{array}$$

Aus zwei gleichen Atomen in verschiedenen Zuständen mit $S_1 L_1 S_2 L_2$ ($L_1 \geqq L_2$) entstehen genau doppelt soviel Terme, jeder oben angegebene Term tritt als gerader und ungerader Term auf. Aus zwei gleichen Atomen in gleichen Zuständen S, L entstehen Zweizentrensystemterme mit den Spinquantenzahlen $2S$, $2S-1 \ldots 1, 0$ und für jede davon die Terme mit den Λ-Werten

$$\begin{array}{llll} 2L & 2L-1 & 2L-2 \ldots & 1 \quad 0, \\ & 2L-1 & 2L-2 \ldots & 1 \quad 0, \\ & & 2L-2 \ldots & 1 \quad 0, \\ & & \ldots \ldots & .., \\ & & & 1 \quad 0, \\ & & & 0, \end{array}$$

* E. Wigner und E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 859, 1928.

dabei sind $L+1$-Terme Σ^+, L-Terme Σ^-. Von den (in gerader Zahl vorhandenen) Termen mit ungeradzahligem Λ sind die Hälfte gerade, die Hälfte ungerade Zweizentrensystemterme. Bei den (in ungerader Zahl vorhandenen) Termen mit geradzahligem Λ ist die Zahl der geraden Terme um Eins größer als die Zahl der ungeraden, wenn die Spinquantenzahl gerade ist (Singulett-, Quintett- . . . Terme). Die Zahl der ungeraden Terme ist um Eins größer als die Zahl der geraden, wenn die Spinquantenzahl ungerade ist (Triplett-, Septett- . . . Terme). Beispiel: ${}^3P + {}^3P$ (gleiche Zustände gleicher Atome) geben:

$$\begin{array}{ccc} {}^5\Delta_g\,{}^5\Pi_g\,{}^5\Sigma_g^+, & {}^3\Delta_u\,{}^3\Pi_u\,{}^3\Sigma_u^+, & {}^1\Delta_g\,{}^1\Pi_g\,{}^1\Sigma_g^+, \\ {}^5\Pi_u\,{}^5\Sigma_u^-, & {}^3\Pi_g\,{}^3\Sigma_g^-, & {}^1\Pi_u\,{}^1\Sigma_u^-, \\ {}^5\Sigma_g^+, & {}^3\Sigma_u^+, & {}^1\Sigma_g^+. \end{array}$$

Um etwas über die *Zweizentrensystemterme bei beliebigem Zentrenabstand* aussagen zu können, könnte man versuchen, zwischen den beiden bekannten Grenzfällen zu interpolieren. Die Art und Weise, wie die Terme des einen Grenzfalls in die des anderen Grenzfalls übergehen, hängt von den Kopplungsverhältnissen ab. Da wir zunächst an die Behandlung leichter Molekeln gehen wollen, sei der Einfluß des Elektronenspins auf den Term (damit die Multiplettaufspaltung) hier ein für allemal als klein vorausgesetzt. Dann kann man die Terme durch die spinfreien Eigenfunktionen kennzeichnen. Bei einer adiabatischen Änderung des Zentrenabstandes ändern sich die Terme stetig und die durch die Zahlen S, Λ und die Symbole Σ^+, Σ^-, g,u bezeichneten Symmetrieeigenschaften bleiben bei jedem Term erhalten. Außerdem gilt der Satz*: Terme, die in allen Symmetrieeigenschaften übereinstimmen, schneiden einander nie. Zwei Terme mit gleichem S und Λ, die bei $\Lambda = 0$ auch beide Σ^+ oder beide Σ^- sein sollen und im Falle gleicher Zentren beide gerade oder beide ungerade sein sollen, schneiden also einander nur, wenn noch andere, nicht in den Bezeichnungen ausgedrückte Symmetrieeigenschaften vorliegen. Dies ist nun in Strenge beim Zweizentrensystem nicht der Fall (mit Ausnahme bestimmter separierbarer Fälle, wie des Zweizentrensystems mit Coulombschen Zentren und einem einzigen Elektron). Es gibt aber Symmetrieeigenschaften, die genähert erfüllt sind, z. B. die, die durch die Quantenzahlen der einzelnen Elektronen angezeigt sind. Sieht man diese als streng

---

* F. Hund, ZS. f. Phys. **52**, 601, 1928; J. v. Neumann und E. Wigner, Phys. ZS. **30**, 467, 1929.

erfüllt an, so finden Überschneidungen von Termen statt, die im anderen Falle nicht stattfinden. Bei genäherter Erfüllung dieser Symmetrien kann es also vorkommen, daß zwei Terme sich einander stark nähern, um bei weiterer Änderung des Zentrenabstandes sich wieder voneinander zu entfernen. Da die Terme des Zweizentrensystems in der Molekel immer noch durch Schwingungs- und Rotationsanteile ergänzt werden, ist es oft vernünftiger, in solchen Fällen von einem Schneiden der Terme zu sprechen, also auch angenähert erfüllte Symmetrieeigenschaften zu berücksichtigen*. Dann genügt natürlich die einfache Interpolation zwischen den beiden Grenzfällen Zentrenabstand Null und Unendlich nicht.

Zur genaueren Beschreibung und Vorhersage der Zweizentrensystemterme ist daher ein Weg versucht worden, der dem entspricht, der bei den Atomtermen Erfolg hatte. Man ändert die Kopplungsverhältnisse so ab, daß es Sinn hat, den einzelnen Elektronen Quantenzahlen zuzuschreiben. Ein Term wird also beschrieben durch Angabe einer „Elektronenanordnung", d. h. eines Systems von Quantenzahlen für die einzelnen Elektronen; die zu einer bestimmten „Elektronenanordnung" gehörenden Terme gibt Tabelle 1.

Mulliken hat zu den empirisch bekannten Termen solche Elektronenanordnungen angegeben. Ich habe einen theoretischen Weg gezeigt, zu einer gegebenen Zahl von Elektronen die tieferen Terme der Molekel zu bestimmen. Wesentlich war dabei die Bindungsreihenfolge der einzelnen Elektronen. Herzberg hat auf Grund empirischer Tatsachen diese Reihenfolge etwas abgeändert. Da seine Argumente aber durch neuere empirische Tatsachen geschwächt werden, wird im folgenden wieder die theoretisch plausiblere (aber nicht zwangsläufige) ursprüngliche Reihenfolge angenommen. Herzberg benutzt ferner (wie schon vorher Mulliken) für die Zuordnung der Terme bei verschiedenen Zentrenabständen die Symmetrieverhältnisse, wie sie bei Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen sind. Es wird sich zwar zeigen, daß dieses Verfahren nicht immer die richtigen empirischen Verhältnisse liefert; aber die neueren Untersuchungen, vor allem an H_2 und He_2 zeigen, daß es der Wirklichkeit doch mehr entspricht, als die völlige Vernachlässigung der nicht streng erfüllten Symmetrieeigenschaften. Es scheint daher zweckmäßig, ein Verfahren zu schaffen, daß diese genähert erfüllten Symmetrien berücksichtigt. Dies wird die Teilung des Systems in „Rest" und Leuchtelektron sein.

Wir erinnern uns noch daran, wie *aus den Quantenzahlen λ der einzelnen Elektronen* oder den entsprechenden Symbolen ($\sigma, \pi, \delta \ldots$ bzw. $\sigma_g \sigma_u \pi_g \ldots$

* F. Hund, l. c.; W. Weizel, ZS. f. Phys. **59**, 320, 1930.

bei gleichen Zentren) *die Mannigfaltigkeit der möglichen Terme* gewonnen wird. Die Zahlen L und S folgen durch „Vektoraddition" bei äquivalenten Elektronen unter Berücksichtigung des Pauliprinzips.

Näherer Untersuchung bedarf die Frage, wann die entstehenden Σ-Terme Σ^+- und Σ^--Terme sind. Da die Eigenfunktion eines σ-Elektrons nicht vom Winkel um die Zentrenachse abhängt, können Σ^--Terme nur entstehen, wenn $\pi, \delta \ldots$-Elektronen beteiligt sind. Haben wir z. B. zwei äquivalente π-Elektronen (π^2), so schließen sich nach Einführung einer Kopplung zwischen ihnen die Eigenfunktionen (in Zylinderkoordinaten $r_1 z_1 \varphi_1 r_2 z_2 \varphi_2$) stetig an die Funktionen

$$\begin{aligned} {}^1\Delta&: \quad f(r_1 z_1)\, f(r_2 z_2) \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} (\varphi_1 + \varphi_2), \\ {}^1\Sigma^+&: \quad f(r_1 z_1)\, f(r_2 z_2) \cos(\varphi_1 - \varphi_2), \\ {}^3\Sigma^-&: \quad f(r_1 z_1)\, f(r_2 z_2) \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \end{aligned}$$

an; ihnen sieht man direkt an, was für Termen sie entsprechen. Für zwei nicht äquivalente π-Elektronen ($\pi\pi$) lauten diese Funktionen:

$$\begin{aligned} {}^{1,3}\Delta&: \quad [f(1)\, g(2) \pm f(2)\, g(1)] \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} (\varphi_1 + \varphi_2), \\ {}^{1,3}\Sigma^+&: \quad [f(1)\, g(2) \pm f(2)\, g(1)] \cos(\varphi_1 - \varphi_2), \\ {}^{1,3}\Sigma^-&: \quad [f(1)\, g(2) \mp f(2)\, g(1)] \sin(\varphi_1 - \varphi_2). \end{aligned}$$

Man sieht leicht, daß in allen Fällen die Bezeichnungen der Terme eindeutig von den λ der einzelnen Elektronen abhängen und von der Angabe, welche davon äquivalent sind. Abgesehen von der Äquivalenz verhalten sich $s\sigma$- wie $p\sigma$-Elektronen, $p\pi$- wie $d\pi$-Elektronen usw.

Dies rechtfertigt ein Verfahren, das im allgemeinen schneller zum Ziele führt, als das bei mehr als zwei Elektronen recht mühsame Aufschreiben der Eigenfunktionen. Um z. B. die Terme der Elektronenanordnung $\pi\pi$ zu finden, schreibe man alle aus pp entstehenden Atomterme hin:

$${}^{1,3}S_g \; {}^{1,3}P_g \; {}^{1,3}D_g;$$

das gibt die Zweizentrensystemterme

$${}^{1,3}\Sigma^+ \; {}^{1,3}\Sigma^+ \; {}^{1,3}\Sigma^- \; {}^{1,3}\Pi \; {}^{1,3}\Pi \; {}^{1,3}\Delta;$$

sie verteilen sich auf die Anordnungen $\sigma\sigma$, $\sigma\pi$ und $\pi\pi$. Wenn man die Terme von $\sigma\sigma$ und $\sigma\pi$ kennt, so kann man die von $\pi\pi$ bestimmen. Bei drei nicht äquivalenten Elektronen verfährt man so, daß man der Reihe nach $\sigma\sigma\sigma$ aus sss, $\sigma\sigma\pi$ aus ssp, $\sigma\pi\pi$ aus spp und $\pi\pi\pi$ aus ppp bestimmt. Die Terme von π^2 kann man aus p^2 bestimmen, $\sigma\pi^2$ aus sp^2 usw.

Tabellen 1 und 2 geben die Terme, die aus einigen einfachen Anordnungen entstehen (die Symbole äquivalenter Elektronen sind immer

zu symbolischen Potenzen vereinigt, die Symbole nicht äquivalenter Elektronen einfach nebeneinander geschrieben).

Tabelle 1. Terme bei nicht äquivalenten Elektronen.

Anordnung	Terme
$\sigma\,\sigma$	$^{1,3}\Sigma^+$
$\sigma\,\pi$	$^{1,3}\Pi$
$\sigma\,\delta$	$^{1,3}\Delta$
$\pi\,\pi$	$^{1,3}\Sigma^+$ $^{1,3}\Sigma^-$ $^{1,3}\Delta$
$\pi\,\delta$	$^{1,3}\Pi$ $^{1,3}\Phi$
$\delta\,\delta$	$^{1,3}\Sigma^+$ $^{1,3}\Sigma^-$ $^{1,3}\Gamma$
$\sigma\,\sigma\,\sigma$	$^{2,4}\Sigma^+$
$\sigma\,\sigma\,\pi$	$^{2,4}\Pi$
$\sigma\,\sigma\,\delta$	$^{2,4}\Delta$
$\sigma\,\pi\,\pi$	$^{2,4}\Sigma^+$ $^{2,4}\Sigma^-$ $^{2,4}\Delta$
$\sigma\,\pi\,\delta$	$^{2,4}\Pi$ $^{2,4}\Phi$
$\pi\,\pi\,\pi$	$^{2,4}\Pi$ $^{2,4}\Pi$ $^{2,4}\Pi$ $^{2,4}\Phi$
$\pi\,\pi\,\delta$	$^{2,4}\Sigma^+$ $^{2,4}\Sigma^-$ $^{2,4}\Delta$ $^{2,4}\Delta$ $^{2,4}\Gamma$

Tabelle 2. Terme mit äquivalenten Elektronen.

Anordnung	Terme
σ^2	$^1\Sigma^+$
π^2	$^1\Sigma^+$ $^1\Delta$ $^3\Sigma^-$
$\pi^2\,\sigma$	$^2\Sigma^+$ $^2\Sigma^-$ $^2\Delta$ $^4\Sigma^-$
$\pi^2\,\pi$	$^2\Pi$ $^2\Pi$ $^2\Pi$ $^2\Phi$ $^4\Pi$
$\pi^2\,\delta$	$^2\Sigma^+$ $^2\Sigma^-$ $^2\Delta$ $^2\Delta$ $^2\Gamma$ $^4\Delta$
π^3	$^2\Pi$
$\pi^2\,\sigma\,\sigma$	$^1\Sigma^+$ $^1\Sigma^-$ $^1\Delta$ $^3\Sigma^+$ $^3\Sigma^-$ $^3\Sigma^-$ $^3\Delta$ $^5\Sigma^-$
$\pi^2\,\sigma\,\pi$	$^1\Pi$ $^1\Pi$ $^1\Pi$ $^1\Phi$ $^3\Pi$ $^3\Pi$ $^3\Pi$ $^3\Pi$ $^3\Phi$ $^5\Pi$
$\pi^2\,\sigma\,\delta$	$^1\Sigma^+$ $^1\Sigma^-$ $^1\Delta$ $^1\Delta$ $^1\Gamma$ $^3\Sigma^+$ $^3\Sigma^-$ $^3\Delta$ $^3\Delta$ $^3\Delta$ $^3\Gamma$ $^5\Delta$
$\pi^2\,\pi\,\pi$	$^1\Sigma^+$ $^1\Sigma^+$ $^1\Sigma^+$ $^1\Sigma^-$ $^1\Sigma^-$ $^1\Sigma^-$ $^1\Delta$ $^1\Delta$ $^1\Delta$ $^1\Gamma$ $^3\Sigma^+$ $^3\Sigma^+$ $^3\Sigma^+$ $^3\Sigma^+$ $^3\Sigma^-$ $^3\Sigma^-$ $^3\Sigma^-$ $^3\Sigma^-$ $^3\Delta$ $^3\Delta$ $^3\Delta$ $^3\Delta$ $^3\Delta$ $^3\Gamma$ $^5\Sigma^+$ $^5\Sigma^-$ $^5\Delta$
$\pi^2\,\pi^2$	$^1\Sigma^+$ $^1\Sigma^+$ $^1\Sigma^+$ $^1\Sigma^-$ $^1\Delta$ $^1\Delta$ $^1\Gamma$ $^3\Sigma^+$ $^3\Sigma^-$ $^3\Sigma^-$ $^3\Delta$ $^3\Delta$ $^5\Sigma^+$
$\pi^3\,\sigma$	$^1\Pi$ $^3\Pi$
$\pi^3\,\pi$	$^1\Sigma^+$ $^1\Sigma^-$ $^1\Delta$ $^3\Sigma^+$ $^3\Sigma^-$ $^3\Delta$
$\pi^3\,\delta$	$^1\Pi$ $^1\Phi$ $^3\Pi$ $^3\Phi$

Bei Zweizentrensystemen mit *gleichen Zentren* gilt noch die Regel: Ein Term ist gerade, wenn er aus einer geraden Anzahl von Elektronen mit ungerader Eigenfunktion und einer beliebigen Anzahl von Elektronen mit gerader Eigenfunktion entsteht. Er ist ungerade, wenn er eine ungerade Anzahl "ungerader" Elektronen enthält.

II. Leuchtelektron im rotationssymmetrischen Felde.

Wenn wir aus der Schar der Elektronen eines Zweizentrensystems eines herausgreifen und die übrigen mit den Zentren zusammen durch ein rotationssymmetrisches Kraftfeld ersetzen, so wird auch bei gleichbleibenden Zentren dieses Ersatzfeld vom Zustand des Leuchtelektrons abhängen. Diese Abhängigkeit, die in vielen Fällen gering, in einigen aber für uns wesentlich sein wird, wollen wir zunächst vernachlässigen. Wir betrachten also *ein Elektron in einem festen rotationssymmetrischen Kraftfeld*, das ungefähr so verläuft, wie in einer Molekel; es soll z. B. zwei Singularitäten haben, in deren Umgebung die potentielle Energie U wie $-\frac{Z_1 e^2}{r}$, $-\frac{Z_2 e^2}{r}$ geht, und es soll im Endlichen überall $U < 0$ und im Unendlichen $U = 0$ sein. Wir betrachten dieses System für verschiedene Werte $2a$ des Zentrenabstandes.

Über das qualitative Termschema dieses Systems ist früher ausführlich gesprochen. Für den *Fall gleicher Zentren*, einem Kraftfeld, das zur Mittelebene zwischen den Zentren symmetrisch ist, und für einen Zentrenabstand, der von Null bis ∞ zunimmt, wird es in Fig. 1 noch einmal schematisch wiedergegeben*. Das linke Ende entspricht $a = 0$, das rechte Ende $a = \infty$; es gilt nur die Reihenfolge, nicht die Abstände.

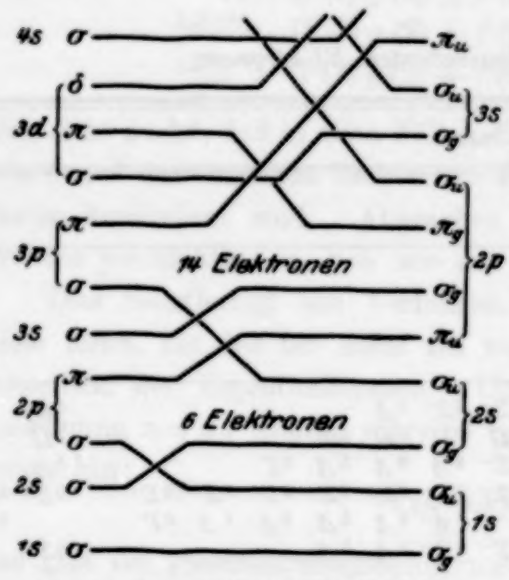


Fig. 1. Normalschema für ein Elektron im Ersatzfeld mit gleichen Zentren.

Für die Figur ist die Voraussetzung gemacht, daß die Schrödingersche Differentialgleichung nicht zufällig in elliptischen Koordinaten separierbar ist; dann entstehen nämlich mehr Überschneidungen. Der Termverlauf der Fig. 1 gilt also nicht für das dem H_2^+-Ion entsprechende Zweizentrensystem. In den übrigen Fällen scheint es mir jedoch für die äußeren Elektronen mehr der Wirklichkeit zu entsprechen, als das mit Separierbarkeit folgende Schema. Für die inneren Elektronen gibt natürlich die Separierbarkeit eine gute Annäherung, doch interessiert uns dort nur

* Sie stimmt mit den in IV, S. 770 gegebenen Fällen und der in Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. 8, 147, 1929, S. 167 gegebenen Tabelle überein.

das Verhalten für (relativ zu den Bahndimensionen) großen Zentrenabstand, wo das Schema der Fig. 1 dasselbe Verhalten zeigt. Aus diesem Grunde sei hier Fig. 1 als *Normalschema* genommen*. Die Bezeichnungen $\sigma_g \sigma_u \pi_g \ldots$ kennzeichnen einen Term nicht vollständig. Hat man ein bestimmtes System mit eindeutigen Zuordnungen, etwa unsere Fig. 1, so kann man die Bezeichnungen eindeutig machen durch Angabe des Atomterms, in den der betreffende Term für $a = 0$ übergeht, also durch die Bezeichnungen $1s\sigma$, $2p\sigma$, $2s\sigma$, $2p\pi$, $3s\sigma \ldots$ oder auch durch Angabe des Atomtermes, in den er für $a = \infty$ übergeht, also durch die Bezeichnungen $\sigma_g(1s)$, $\sigma_u(1s)$, $\sigma_g(2s)$, $\sigma_u(2s)$, $\pi_u(2p)$, $\sigma_g(2p) \ldots$**. Bei der Anwendung auf wirkliche Elektronenterme ist Vorsicht geboten. Für die inneren Elektronen z. B. ist das Zuordnungsschema der Fig. 1 vielleicht durch das des separierbaren Falles zu ersetzen; da wird man also höchstens die Zuordnung für $a = \infty$ bezeichnen. Für die äußeren oder gar angeregten Terme geht oft der Übergang zu $a = \infty$ nicht nach dem einfachen Schema (vgl. weiter unten); da wird man also höchstens die Zuordnung zu $a = 0$ angeben.

Vielleicht ist es zweckmäßig, den Gebrauch der Symbole $1s\sigma$, $2s\sigma$, $2p\sigma \ldots \sigma_g(1s)\,\sigma_u(1s)\,\sigma_g(2s) \ldots$ bei wirklichen Molekeln auf die Fälle zu beschränken, wo den angegebenen Zeichen nachweisbare Eigenschaften entsprechen, wo also die Zahlen n aus der Rydbergformel der Terme entnommen werden können und die Zahlen l (des Grenzfalles vereinigter Kerne) aus der Lage der Terme oder aus Entkopplungserscheinungen (Weizel) der Rotationstermfolgen hervorgehen***, oder wo die Zahlen nl des Grenzfalles getrennter Atome ganz sicher sind (innere Elektronen) oder durch die Dissoziationsprodukte gegeben sind. Für die übrigen Fälle muß man sich dann mit den Zeichen $\sigma_g \sigma_u \sigma_g \sigma_u \pi_u \ldots$ begnügen.

Daß beim Auseinanderrücken der Zentren von $a = 0$ zu kleinen a die σ-Terme unter die π-Terme kommen, wurde früher begründet. Jetzt sei das allgemeine Verhalten angegeben. Für kleine a (der Allgemeinheit wegen jetzt auch für ungleiche Zentren) können wir die potentielle Energie durch

$$U = U_0(r) + e^2\left[\frac{z_1}{r_1} + \frac{z_2}{r_2} - \frac{z_1 + z_2}{r}\right],$$

* W. Weizel, ZS. f. Phys. **59**. 320, 1930, nimmt den Fall der Separierbarkeit als Normalschema; vgl. auch die Diskussion des Verhältnisses beider Fälle zueinander bei ihm.

** J. E. Lennard-Jones hat zuerst eine Bezeichnung der Terme der einzelnen Elektronen auf Grund der Zuordnung zu getrennten Atomen eingeführt. Um Verwechslungen mit schon vorhandenen Bezeichnungen zu vermeiden, möchte ich vorschlagen, seine Symbole durch die hier angegebenen zu ersetzen.

*** Bei H_2 und He_2 ist das alles der Fall (vgl. die Arbeiten von Weizel).

annähern, wo

$$r_1 = r + a\cos\vartheta + \frac{a^2}{2r}(1-\cos^2\vartheta),$$

$$r_2 = r - a\cos\vartheta + \frac{a^2}{2r}(1-\cos^2\vartheta)$$

und $U_0(r)$ die potentielle Energie im Zentralfeld ist. Es wird so:

$$U = U_0(r) - e^2\left[\frac{a}{r^2}(z_2 - z_1)\cos\vartheta + \frac{a^2}{2r^3}(z_1 + z_2)(3\cos^2\vartheta - 1)\right].$$

Für $a = 0$ liefert das Eigenfunktionen

$$\psi_0 = f(r)\, P_l^{(\lambda)}(\cos\vartheta)\begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix}\lambda\varphi,$$

wo

$$P_l^{(\lambda)}(x) \sim (1-x^2)^{\frac{\lambda}{2}}\frac{d^\lambda}{dx^\lambda}P_l(x)$$

ist. Der Eigenwert und $f(r)$ hängt nicht von λ ab. Für $a > 0$ erhalten wir in erster Näherung eine Zusatzenergie proportional a^2:

$$\Delta W = -a^2 k \int_0^\pi P_l^{(\lambda)2}(\cos\vartheta)(3\cos^2\vartheta - 1)\sin\vartheta\, d\vartheta$$

$$= -a^2 k \int_{-1}^{1} P_2(x)\cdot P_l^{(\lambda)^2}(x)\, dx,$$

wo k eine von λ unabhängige positive Zahl $\left(\text{im wesentlichen } \int \frac{f(r)^2}{r}\, dv\right)$ ist. Die etwas mühsame Ausrechnung* liefert

$$\Delta W = -a^2 K(l^2 + l - 3\lambda^2),$$

wo K auch eine positive von λ unabhängige Zahl ist. *Die Aufspaltung, die bei Auseinanderführung der Kerne im Term eines Elektrons auftritt, ist also proportional λ^2 mit positivem Faktor.*

Wir können das Schema der Fig. 1 ohne weiteres auf *innere Elektronen* anwenden. Bei den Termen, die wir hier zu betrachten haben, sind höchstens äußere Elektronen angeregt oder entfernt; die Kräfte, unter denen die inneren Elektronen stehen, werden durch solche Änderungen ganz wenig beeinflußt, so daß wir von den inneren Elektronen sagen können, jedes läuft in einem festen rotationssymmetrischen Kraftfeld. In einem Zweizentrensystem mit gleichen und einigermaßen hohen Kernladungen haben wir Terme, deren Elektronenanordnung bei großem Zentrenabstand mit

$$\sigma_g^2(1s)\,\sigma_u^2(1s)\,\sigma_g^2(2s)\,\sigma_u^2(2s)\,\pi_u^4(2p)\,\sigma_g^2(2p)\ldots$$

* Unter Benutzung von Beziehungen bei J. A. Gaunt [Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **228**, 151, 1929] hat Herr E. Teller die Rechnung durchgeführt.

beginnt. Bei kleinerem Zentrenabstand bekommen wir etwa

$$\sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g^2\,\pi_u^4\,\sigma_g^2\,\sigma_u^2\ldots$$

Bei ganz kleinen Zentrenabständen können wir Fig. 1 nicht ohne weiteres anwenden, da für die innersten Elektronen bei höher geladenen Zentren die Separierbarkeit sehr angenähert erfüllt ist. Bei geringeren Zentrenladungen ist es vielleicht noch erlaubt, von $1s\,\sigma^2\,2s\,\sigma^2\ldots$ zu sprechen.

Mit einem solchen Verfahren sind früher die *Grundterme* zweiatomiger Molekeln abgeleitet worden*. Die Übereinstimmung mit den empirisch festgestellten zeigte, daß man im Grundzustand noch bei allen Elektronen in erster Näherung die feinere Wechselwirkung vernachlässigen darf. Bei höher angeregten Termen geht diese einfache Betrachtung nicht immer, insbesondere führt sie nicht ohne weiteres zu einem Verständnis der Termserien.

Das Schema der Fig. 1 zeigt bei Anwendung auf alle Elektronen des Grundzustandes die *Bedeutung der einzelnen Elektronenbahnen für die chemische Bindung bei zwei gleichen Atomen.* Unter Verallgemeinerung von Betrachtungen bei Mulliken, Heitler, London, Lennard-Jones sprechen wir von echter chemischer Bindung oder von *Valenzbindung*, wenn der Energiegewinn beim Nähern der beiden Atome auf einer *Umordnung in der energetischen Reihenfolge der Elektronenbahnen* beruht. Wir werden also in Fig. 1 sagen: ein Elektron $\sigma_u\,(1s)$ ist für Bindung ungünstig oder lockert eine durch andere Elektronen begünstigte Bindung, weil der entsprechende Term beim Nähern der Kerne höher rückt als andere Terme; ein Elektron $\sigma_g\,(2s)$ oder $\pi_u\,(2p)$ oder $\sigma_g\,(2p)$ oder $\sigma_g\,(3s)$ usw. begünstigt die Bindung; ein Elektron $\sigma_u\,(2s)$, $\pi_g\,(2p)$, $\sigma_u\,(2p)$, $\sigma_u\,(3s)$ ist ungünstig für Bindung. Sprechen wir in diesem Sinne kurz von *bindenden und lockernden Elektronen*, so hängt die Festigkeit der Bindung grob qualitativ von der Zahl der bindenden Elektronen minus der Zahl der lockernden Elektronen ab. In den Grundzuständen zweier gleicher Edelgasatome ist diese Differenz Null; bei zwei Alkaliatomen im Grundzustand hat jedes ein bindendes Elektron (σ_g^2); bei zwei Erdalkaliatomen im Grundzustand ist die Differenz wieder Null $(\sigma_g^2\,\sigma_u^2)$; bei zwei N-Atomen im Grundzustand gibt jedes drei bindende Elektronen zur Anordnung $\pi_u^4\,\sigma_g^2$; zwei O-Atome geben je drei bindende und ein lockerndes Elektron zur Anordnung $\pi_u^4\,\sigma_g^2\,\pi_g^2$; zwei F-Atome geben je drei bindende und zwei lockernde Elektronen zur Anordnung $\pi_u^4\sigma_g^2\,\pi_g^4$. Auf angeregte Zustände läßt sich, wie gesagt, das Schema der Fig. 1 nicht ohne weiteres anwenden, wohl aber die hier gegebene Regel.

* F. Hund, IV.

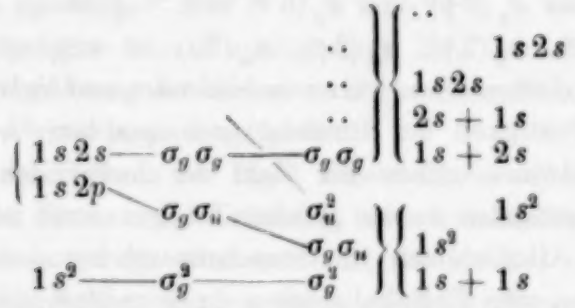
Durch diese Formulierung, die eine Erweiterung der Mullikenschen Vorstellung des „promoted electron“ und der Lennard-Jonesschen* Betrachtung ist, erhalten die Pünktchen oder Valenzstriche der Chemiker einen Zusammenhang mit den Elektronenbahnen, vgl. die Symbole

$$H:H,\quad Li:Li,\quad N:::N,\quad O::O,\quad F:F.$$

Diese Formulierung hat zunächst nur Sinn für Molekeln aus gleichen Atomen. Sie läßt sich erweitern; es wird aber nicht behauptet, daß sie dann den Begriff der Valenzbindung voll erfaßt.

Bei der *Betrachtung der äußersten Elektronen* kann man nämlich nicht mehr von einem Leuchtelektron in einem festen Kraftfeld sprechen. Eine Anregung eines der äußersten Elektronen kann das Kraftfeld, in dem sich ein anderes der äußersten Elektronen bewegt, merklich verändern. Die Erfahrung mit Atomen zeigt allerdings, daß dieser Effekt für die qualitative Betrachtung nicht wesentlich ist, z. B gibt bei zwei äußeren Elektronen die Anregung eines davon von einer ns- auf eine np-Bahn ungefähr dieselbe Termdifferenz, wenn das andere auf einer ns-Bahn ist, wie wenn es auf einer np-Bahn ist. Einschneidend ist aber beim Zweizentrensystem folgender Umstand: Bei großem Zentrenabstand ist es für die Bahn eines der äußersten Elektronen sehr wichtig, ob und wieviel andere äußere Elektronen in der Nähe des gleichen oder des anderen Kernes sitzen.

Wir erläutern das am Falle zweier Elektronen. Wenn wir die Wechselwirkung der Elektronen vollständig vernachlässigen, so erhalten wir folgende tiefen Terme:



Dabei haben links $1\,s\,2\,s$ und $1\,s\,2\,p$ zufällig die gleiche Energie. Ferner folgt wesentlich aus dem Wegfall der Elektronenwechselwirkung, daß rechts $1\,s + 1\,s$ (zwei normale H-Atome), $1\,s^2$ (H^--Ion beim linken Kern), $1\,s^2$ (H^--Ion beim rechten Kern) die gleiche Energie haben. Wenn wir eine schwache Wechselwirkung zulassen, so liegt $1\,s^2$ etwas über $1\,s + 1\,s$, und wir hätten zu überlegen (was nachher auch geschieht), wie die Zu-

* J. E. Lennard-Jones, l. c.

ordnung der vier Terme $\sigma_g^2\,{}^1\Sigma$, $\sigma_g\sigma_u\,{}^3\Sigma$, $\sigma_g\sigma_u\,{}^1\Sigma$, $\sigma_u^2\,{}^1\Sigma$ zu den Termen der getrennten Atome ist. In Wirklichkeit ist aber die Wechselwirkung der Elektronen erheblich und $1s^2$ ($H^- + H^+$) liegt etwa 13 Volt höher als $1s + 1s$. Für die rechte Seite des Schemas ist also die Voraussetzung schwacher Wechselwirkung gar kein Ausgangspunkt. Die angegebenen Zuordnungen sagen nichts über das wirkliche Verhalten der Terme.

Wesentlich in diesem Falle ist, daß der Molekelrest (hier σ_g) im Grenzfall $a = \infty$ noch freie Plätze mit gleichen Quantenzahlen hat. Die genannte Schwierigkeit tritt nicht auf, wenn der *Rest nur aus abgeschlossenen Schalen* besteht *und auch im Grenzfall* $a = \infty$ in *zwei Atome mit abgeschlossenen Schalen* auseinander geht, z. B. beim Rest

$$\sigma_g^2\sigma_u^2 \text{——} 1s^2 + 1s^2.$$

Das hinzukommende Leuchtelektron verhält sich dann so, als sei es in einem festen rotationssymmetrischen Kraftfeld mit gleichen Zentren. Das Termschema ist das der Fig. 1, wenn man mit dem gerade noch freien Quantenzustand beginnt.

Genauerer Betrachtung bedarf jedoch der Fall, wo der Rest des Zweizentrensystems im Falle $a = \infty$ noch freie Plätze hat. Wir erläutern das Verfahren an einem *Rest, der außer abgeschlossenen Schalen* (σ^2, π^4 ...) *noch ein* σ_g*-Elektron* hat; auf andere Fälle läßt es sich dann sinngemäß übertragen. In unserem Falle gibt es noch einen anderen Rest, der an Stelle von σ_g ein σ_u-Elektron hat und für $a = \infty$ in denselben Zustand übergeht.

Wenn wir jetzt ein Leuchtelektron hinzufügen, so können wir für endliche nicht zu große a den Rest wieder durch ein rotationssymmetrisches und auch zur Mittelebene zwischen den Kernen symmetrisches Kraftfeld ersetzen und die Terme nach Fig. 1 leicht angeben. Der Übergang $a = \infty$ braucht aber nicht wie in Fig. 1 zu erfolgen, denn der Grenzfall $a = \infty$ des Restes ist gar kein zur Mittelebene symmetrisches Gebilde und kann nicht durch ein symmetrisches Kraftfeld ersetzt werden.

Hier scheint folgendes Verfahren der Wirklichkeit zu entsprechen. Man ersetze den Rest des Zweizentrensystems durch ein rotationssymmetrisches Kraftfeld, das für endliche nicht zu große a zur Mittelebene zwischen den Zentren symmetrisch ist, das sich für große a unsymmetrisch deformiert und schließlich in den Rest der beiden getrennten Atome übergeht. Im H_2-Beispiel ist das der Rest

$$1s \text{———} 1s\sigma \text{——} \sigma_g \text{——} H(1s) + H^+,$$

ein anderes Beispiel ist

$$1s^2\,2s\,2p^2 \text{---} \sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g \text{---} 1s^2\,2s + 1s^2.$$

Diesem Rest fügen wir für jedes a das Leuchtelektron in den tieferen möglichen Quantenzuständen hinzu und berücksichtigen die Austauschentartung mit dem Elektron des Restes, also das Entstehen eines Tripletts und Singuletts. Im H_2-Beispiel erhalten wir dann die Terme der Tabelle 3.

Tabelle 3.

$a < \infty$	$a \approx \infty$	$a = \infty$
$1s\sigma \cdot 3s\sigma \left\{ {}^1\Sigma_g \atop {}^3\Sigma_g \right.$	$\sigma\sigma\,{}^{1,3}\Sigma$	$1s + 3s$
$1s\sigma\ 2p\pi \left\{ {}^1\Pi_u \atop {}^3\Pi_u \right.$	$\sigma\sigma\,{}^{1,3}\Sigma$	$1s + 2p$
$1s\sigma\ 2s\sigma \left\{ {}^1\Sigma_g \atop {}^3\Sigma_g \right.$	$\sigma\pi\,{}^{1,3}\Pi$	
$1s\sigma\ 2p\sigma \left\{ {}^1\Sigma_u \atop {}^3\Sigma_u \right.$	$\sigma\sigma\,{}^{1,3}\Sigma$	$1s + 2s$
$1s\sigma^2 \quad {}^1\Sigma_g$	$\sigma\sigma\,{}^{1,3}\Sigma$	$1s + 1s$

Dabei fällt natürlich beim Übergang von $a = \infty$ zu kleinem a im Vergleich zu Wigners Regeln die von der Symmetrie zur Mittelebene herrührende Aufspaltung in g- und u-Terme fort. Die Zuordnung der Terme mit endlichem a zu den Termen für $a \approx \infty$ geschieht unter Berücksichtigung der durch S und die λ angegebenen Symmetrieeigenschaften der Reihe nach. Das gibt das Schema:

$$\begin{array}{lll} 1s\sigma\,3s\sigma & \left\{ {}^1\Sigma_g \atop {}^3\Sigma_g \right. & \\ 1s\sigma\,2p\pi & \left\{ {}^1\Pi_u \atop {}^3\Pi_u \right. & 1s + 2p \\ 1s\sigma\,2s\sigma & \left\{ {}^1\Sigma_g \atop {}^3\Sigma_g \right. & \\ 1s\sigma\,2p\sigma & \left\{ {}^1\Sigma_u \atop {}^3\Sigma_u \right. & 1s + 2s \\ 1s\sigma^2 & {}^1\Sigma_g & 1s + 1s \end{array}$$

Das Schema enthält noch insofern eine Willkür, als sich nicht streng sagen läßt, bei welchem Abstand a das Ersatzfeld anfängt unsymmetrisch zu werden. In Tabelle 3 ist der Fall genommen, wo $3p\sigma$ noch höher liegt als $3s\sigma$ und $2p\pi$. Läßt man das Kraftfeld auch für größere a noch symmetrisch,

so rückt schließlich 3 $p\sigma$ tiefer, und man erhält eine etwas andere Zuordnung. Wir kommen darauf bei der Besprechung des H_2- und des He_2-Spektrums zurück. Beim Rest $\sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g$ erhalten wir folgendes Schema:

$$\left.\begin{array}{ll} \sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g\,\sigma_g & \left\{\begin{array}{l}{}^1\Sigma_g\\ {}^3\Sigma_g\end{array}\right.\\ \sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g\,\pi_u & \left\{\begin{array}{l}{}^1\Pi_u\\ {}^3\Pi_u\end{array}\right.\end{array}\right\}\ 1s^2\,2s+1s^2\,2p$$

$$\left.\begin{array}{ll} \sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g\,\sigma_u & \left\{\begin{array}{l}{}^1\Sigma_u\\ {}^3\Sigma_u\end{array}\right.\\ \sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g^2 & {}^1\Sigma_g\end{array}\right\}\ 1s^2\,2s+1s^2\,2s$$

Das hier geschilderte Verfahren, die Terme eines Zweizentrensystems als Terme eines Leuchtelektrons im Kraftfeld des Restes aufzufassen, gibt die Möglichkeit, auch über die höher angeregten Terme etwas auszusagen, insbesondere gilt es die Ordnung der Terme in *„Serien"*. Die Hauptquantenzahl der einander zugeordneten Terme eines Atoms ($a = 0$) und zweier Atome ($a = \infty$) wächst nämlich jetzt (im Gegensatz zu Fig. 1) in gleichen Schritten. Die meisten Terme haben entweder (wenn der Rest nur ein Elektron hat) rechts und links dieselbe Hauptquantenzahl, oder sie ist (wenn der Rest mehr Elektronen hat) bei den meisten Termen links um eine feste Zahl größer als rechts. Einige Terme machen eine Ausnahme, wie $2\,p\sigma\,{}^3\Sigma_u$ im ersten Beispiel oder $\sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g\,\sigma_u\,{}^3\Sigma_u$ im zweiten Beispiel. Hier können wir im Sinne von Mulliken von *hochgehobenen Elektronentermen* (promoted electrons) sprechen.

Zur Rechtfertigung des Ersatzes eines Restes durch ein unsymmetrisch werdendes Kraftfeld und der Zuordnung der Reihe nach muß gezeigt werden, daß das ja durchführbare allgemeinere Zuordnungsverfahren unter plausiblen Verhältnissen tatsächlich so verläuft.

Wir untersuchen zunächst, ob außer den angegebenen Symmtrieeigenschaften noch andere strenge Hinweise für die Zuordnung bestehen. Wir sprechen im folgenden außer vom Rest σ_g und vom Rest σ_u mit gleichem Term getrennter Atome immer von einem π-Leuchtelektron. Man sieht aber, daß die Überlegung sich für andere Fälle, wo keine äquivalenten Elektronen auftreten, ebenso durchführen läßt. Wir führen Zylinderkoordinaten $r_1 z_1 \varphi_1\, r_2 z_2 \varphi_2$ ein, die Zentren mögen symmetrisch zur Ebene $z = 0$ liegen. Im Grenzfall $1/a = 0$ und Kopplung $\varepsilon = 0$ erhalten wir die Eigenfunktionen

$$f(z_1)\cdot g(z_2)\begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix}\varphi_2$$

und 14 andere, die entstehen, wenn man unabhängig z_1 durch $-z_1$, z_2 durch $-z_2$ ersetzt und die Indizes 1 und 2 vertauscht. Für $1/a > 0$, $\varepsilon > 0$ schließen sich die Eigenfunktionen stetig an Linearkombinationen dieser 16 Eigenfunktionen an. Die richtigen Linearkombinationen sind die, die für jedes Elektron

unabhängig zur Mittelebene $z = 0$ und noch in den Indizes 1 und 2 symmetrisch oder antisymmetrisch sind; dies sind:

$$\left.\begin{aligned}
&\sigma_u\,\pi_g\,{}^{1,3}\Pi_u\colon\ [f(z_1)\,g(z_2) - f(z_1)\,g(-z_2) - f(-z_1)\,g(z_2)\\
&\qquad + f(-z_1)\,g(-z_2)]\,{\sin\atop\cos}\,\varphi_2\\
&\qquad \pm [f(z_2)\,g(z_1) - f(z_2)\,g(-z_1) - f(-z_2)\,g(z_1)\\
&\qquad + f(-z_2)\,g(-z_1)]\,{\sin\atop\cos}\,\varphi_1,\\
&\sigma_g\,\pi_g\,{}^{1,3}\Pi_g\colon\ [+\,-\,+\,-]\,{\sin\atop\cos}\,\varphi_2 \pm [+\,-\,+\,-]\,{\sin\atop\cos}\,\varphi_1,\\
&\sigma_u\,\pi_u\,{}^{1,3}\Pi_g\colon\ [+\,+\,-\,-]\,{\sin\atop\cos}\,\varphi_2 \pm [+\,+\,-\,-]\,{\sin\atop\cos}\,\varphi_1,\\
&\sigma_g\,\pi_u\,{}^{1,3}\Pi_u\colon\ [+\,+\,+\,+]\,{\sin\atop\cos}\,\varphi_2 \pm [+\,+\,+\,+]\,{\sin\atop\cos}\,\varphi_1.
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Im Falle $1/a = 0$ und $\varepsilon > 0$ (getrennte Atome) schließen sich die Eigenfunktionen an folgende Linearkombinationen stetig an:

$$\left.\begin{aligned}
&sp\ (\text{am 1. Kern})\ {}^{1,3}P\colon\ f(z_1)\,g(z_2)\,{\sin\atop\cos}\,\varphi_2 \pm f(z_2)\,g(z_1)\,{\sin\atop\cos}\,\varphi_1,\\
&sp\ (\text{am 2. Kern})\ {}^{1,3}P\colon\ f(-z_1)\,g(-z_2)\,{\sin\atop\cos}\,\varphi_2 \pm f(-z_2)\,g(-z_1)\,{\sin\atop\cos}\,\varphi_1,\\
&s + p\colon\ f(z_1)\,g(-z_2)\,{\sin\atop\cos}\,\varphi_2;\quad f(z_2)\,g(-z_1)\,{\sin\atop\cos}\,\varphi_1,\\
&p + s\colon\ f(-z_1)\,g(z_2)\,{\sin\atop\cos}\,\varphi_2;\quad f(-z_2)\,g(z_1)\,{\sin\atop\cos}\,\varphi_1.
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Jeder der unter (1) genannten Funktionen enthält (abgesehen von der sin-cos-Entartung) alle unter (2) genannten. Denkt man sich die Eigenfunktionen des wirklichen Falles nach dem Funktionssystem entwickelt, dem die Funktionen (2) angehören, so treten bei kleinem $1/a$ und ε im wesentlichen nur die angegebenen auf; für nicht allzukleine $1/a$ entsprechend (1) mit Koeffizienten 1 und -1. Nimmt nun $1/a$ ab, so muß immer die Hälfte der Koeffizienten g gen Null gehen; es liegt aber kein Hinweis vor, welche es tut. D. h. aus Symmetriegründen kann schon bei kleinem ε nichts für die Zuordnung geschlossen werden. In solchem Falle haben wir der Reihe nach zuzuordnen. Nur im Falle, wo das Leuchtelektron ein σ-Elektron ist, das dem Elektron im Rest äquivalent sein kann, liegt es anders. Die Eigenfunktionen für $1/a > 0$, $\varepsilon > 0$ schließen sich an

$$\begin{aligned}
&\sigma_u^2\,{}^1\Sigma_g\colon\ f(z_1)\,f(z_2) - f(z_1)\,f(-z_2) - f(-z_1)\,f(z_2) + f(-z_1)\,f(-z_2),\\
&\sigma_g\,\sigma_u\ \begin{cases} {}^1\Sigma_u\colon\ f(z_1)\,f(+z_2) - f(-z_1)\,f(-z_2),\\ {}^3\Sigma_u\colon\ f(z_1)\,f(-z_2) - f(-z_1)\,f(z_2),\end{cases}\\
&\sigma_g^2\,{}^1\Sigma_g\colon\ f(z_1)\,f(z_2) + f(z_1)\,f(-z_2) + f(-z_1)\,f(z_2) + f(-z_1)\,f(-z_2);
\end{aligned}$$

d. h. $\sigma_g\,\sigma_u\,{}^1\Sigma_u$ geht in einen Term über, wo die Elektronen am gleichen Kern sind, und $\sigma_g\,\sigma_u\,{}^3\Sigma_u$ in einen Term, wo sie an verschiedenen Kernen sind. Die Zuordnung der Reihe nach liefert aber hier dasselbe. Der genannte Übergang von $\sigma_g\,\sigma_u\,{}^1\Sigma_u$ wird natürlich zerstört, wenn ε so groß wird, daß Terme mit anderen Elektronenquantenzahlen tiefer kommen als der Term $s^2\,{}^1S$, wo beide Elektronen am gleichen Kern sind.

Wir wollen jetzt ein allgemeines Verfahren der Zuordnung der Zweizentrensystemterme zu den Termen zweier Atome einschlagen und zusehen, in welchen Fällen es auf die obige Formulierung mit dem unsymmetrisch werdenden Rest hinausläuft. Wir erläutern es am Rest

$$\sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g \text{——} 1s^2\,2s + 1s^2.$$

Wir schreiben jetzt *alle* tieferen Terme des Zweizentrensystems auf, also auch die, die sich auf den Rumpf

$$\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_u \text{——} 1s^2 + 1s^2\,2s$$

aufbauen. Unter der Annahme, daß der Energieunterschied zwischen den beiden Resten σ_g und σ_u kleiner ist als zwischen anderen Bahnen der äußeren Elektronen, und Zuordnung der Reihe nach erhalten wir ein Schema, aus dem wir die Terme $\sigma_g\pi_u$, $\sigma_u\pi_u$, $\sigma_g\pi_g$, $\sigma_u\pi_g$ herausgreifen:

$$\left.\begin{array}{ll} \sigma_u\pi_g & \left\{\begin{array}{l} {}^1\Pi_u \text{——} {}^1\Pi_u \\ {}^3\Pi_u \text{——} {}^3\Pi_u \end{array}\right. \\ \sigma_g\pi_g & \left\{\begin{array}{l} {}^1\Pi_g \text{——} {}^1\Pi_g \\ {}^3\Pi_g \text{——} {}^3\Pi_g \end{array}\right. \end{array}\right\} 2s + 3p$$

$$\left.\begin{array}{ll} \sigma_u\pi_u & \left\{\begin{array}{l} {}^1\Pi_g \text{——} {}^1\Pi_g \\ {}^3\Pi_g \text{——} {}^3\Pi_g \end{array}\right. \\ \sigma_g\pi_u & \left\{\begin{array}{l} {}^1\Pi_u \text{——} {}^1\Pi_u \\ {}^3\Pi_u \text{——} {}^3\Pi_u \end{array}\right. \end{array}\right\} 2s + 2p$$

Unter der Annahme, daß die $\sigma_g\sigma_u$-Aufspaltung größer ist als die $\pi_u\pi_g$-Aufspaltung, erhielten wir das Schema

$$\left.\begin{array}{ll} \sigma_u\pi_g & \left\{\begin{array}{l} {}^1\Pi_u \text{——} {}^1\Pi_u \\ {}^3\Pi_u \text{——} {}^3\Pi_u \end{array}\right. \\ \sigma_u\pi_u & \left\{\begin{array}{l} {}^1\Pi_g \text{——} {}^1\Pi_g \\ {}^3\Pi_g \text{——} {}^3\Pi_g \end{array}\right. \end{array}\right\} 2s + 3p$$

$$\left.\begin{array}{ll} \sigma_g\pi_g & \left\{\begin{array}{l} {}^1\Pi_g \text{——} {}^1\Pi_g \\ {}^3\Pi_g \text{——} {}^3\Pi_g \end{array}\right. \\ \sigma_g\pi_u & \left\{\begin{array}{l} {}^1\Pi_u \text{——} {}^1\Pi_u \\ {}^3\Pi_u \text{——} {}^3\Pi_u \end{array}\right. \end{array}\right\} 2s + 2p$$

Das erste Schema ist genau das, das wir erhalten, wenn wir σ_g und σ_u je als einen bei $a \gtrsim \infty$ unsymmetrisch werdenden Rest auffassen, π_u oder π_g als Leuchtelektron hinzufügen und nach dem früher angegebenen Verfahren die Zuordnung zu den getrennten Atomen vollziehen. Das zweite Schema ist genau das, das wir erhalten, wenn wir π_u und π_g als Rest auffassen, σ_g oder σ_u als Leuchtelektron hinzufügen und wie früher verfahren. Dasselbe gilt für das vollständige Schema.

Welcher der beiden Fälle der Wirklichkeit entspricht, läßt sich von vornherein schwer sagen. Im folgenden ist immer das fester gebundene Elektron als zum Rest gehörig betrachtet, also angenommen, daß bei fester gebundenen Elektronen die gu-Aufspaltung geringer ist.

III. Elektronenterme einiger Molekeln mit gleichen Kernen.

H_2-*Molekel.* Wir betrachten das der H_2-Molekel entsprechende *Zweizentrensystem*. Für das empirische Spektrum wichtig sind die Terme, die durch Hinzufügung eines zweiten Elektrons (Leuchtelektron) zu dem Zweizentrensystemrest $1s\sigma\,{}^2\Sigma_g$ entstehen, der für $a = \infty$ in $1s\,(H + H^+)$ übergeht. Vielleicht brauchen wir noch Terme, die aus dem Rest $\sigma_u\,{}^2\Sigma$ oder $2p\sigma\,{}^2\Sigma$ entstehen, der für $a = \infty$ in den gleichen Rest $1s\,(H + H^+)$ übergeht.

Aus $1s\sigma$ entstehen die Terme:

$$1s\sigma\,2p\sigma\,{}^{3,1}\Sigma_u,\quad 1s\sigma\,2s\sigma\,{}^{3,1}\Sigma_g,\quad 1s\sigma\,2p\pi\,{}^{3,1}\Pi_u,\quad 1s\sigma\,3s\sigma\,{}^{3,1}\Sigma_g\ \ldots$$

Für kleine a kommt $1s\sigma\,2s\sigma$ tiefer als $1s\sigma\,2p\sigma$; für größere a und geringe Wechselwirkung der Elektronen ist es umgekehrt. Für $a = \infty$ entstehen aus $1s\,(H + H^+)$ die tieferen Terme $1s + 1s$, $1s + 2s, p$ (Entartung wegen des Coulombschen Kraftfeldes), $1s + 3s, p, d\ldots$ Der Term $1s^2\,(H^- + H^+)$ dürfte höher liegen als diese. Aus $1s + 1s$ entstehen bei $a < \infty$ ${}^1\Sigma_g$ und ${}^3\Sigma_u$; aus $1s + 2s, p$ entstehen zwölf Terme ${}^{3,1}\Sigma_g$, ${}^{3,1}\Sigma_u$, ${}^{3,1}\Pi_g$, ${}^{3,1}\Pi_u$, ${}^{3,1}\Sigma_g$, ${}^{3,1}\Sigma_u$. Es brauchen nicht alle in Terme übergehen, die zum Rest $1s\sigma$ gehören, da der Rest $2p\sigma$ den gleichen Grenzfall für $a = \infty$ hat. Auf Grund des vorhin Gesagten betrachten wir vielmehr nur die Terme, die aus dem nicht aufspaltend gedachten Rest $\sigma_g - 1s$ durch Hinzufügung eines zweiquantigen Elektrons entstehen, d. h. Terme, $\sigma_g\sigma$, $\sigma_g\pi$, $\sigma_g\sigma$; wegen des Elektronenaustausches gibt das sechs Terme ${}^{3,1}\Sigma$, ${}^{3,1}\Pi$, ${}^{3,1}\Sigma$. Sie ordnen wir den Termen zu, die für kleinere a aus σ_g durch Zufügung eines Elektrons entstehen. Die tiefsten noch freien ${}^3\Sigma$-Terme sind $1s\sigma\,2s\sigma$ und $1s\sigma\,3s\sigma$; die tiefsten noch freien ${}^1\Sigma$-Terme sind $1s\sigma\,2p\sigma$ und $1s\sigma\,2s\sigma$; der tiefste noch freie ${}^3\Pi$- und ${}^1\Pi$-Term ist $1s\sigma\,2p\pi$. Fig. 2 gibt das so gewonnene Termschema des Zweizentrensystems, das der H_2-Molekel entspricht.

Da die zweiquantigen Bahnen des He-Atoms noch von den Dimensionen sind, die nachher in der H_2-Molekel der Kernabstand erhält, sind in Fig. 2 für größeren Kernabstand die Terme $1s\sigma\,2p\sigma$ tiefer gezeichnet als die Terme $1s\sigma\,2s\sigma$ (entsprechend dem Schema Fig. 1). Für die Zuordnung zum Falle $a = \infty$ ist dies übrigens ohne Belang, da $1s\sigma\,2p\sigma\,{}^3\Sigma_u$ zwangsläufig zu $1s + 1s$ geht und $1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma_u$ und $1s\sigma\,2s\sigma\,{}^1\Sigma_g$ sowieso zum gleichen Term für $a = \infty$ gehen. Die Überschneidung von $1s\sigma\,3s\sigma$ und $1s\sigma\,3p\sigma$ ist jedoch nicht gemacht, da die dreiquantigen Bahnen weit außen liegen. Würden wir die Überschneidung machen, so ginge $1s\sigma\,3p\sigma\,{}^3\Sigma_u$ an Stelle von $1s\sigma\,3s\sigma\,{}^3\Sigma_g$ zu $1s + 2s, p$. Von den in Fig. 2 angegebenen

Termen dürften außer $1s\sigma\,2p\sigma\,{}^3\Sigma_u$ alle auch Molekeltermen entsprechen; $1s\sigma\,3s\sigma{}^3\Sigma_g$ entspricht vielleicht nur einem locker gebundenen Zustand. Die Terme $1s\sigma\,2p\sigma{}^3\Sigma_u$ und $1s\sigma\,3s\sigma\,{}^3\Sigma_g$ sind die einzigen „hochgehobenen Elektronenterme" der Fig. 2.

Im H_2-*Spektrum* erwarten wir in erster Linie die Banden, die keine Auswahlregel verletzen und die zu den tiefer gelegenen Elektronentermen gehen. In Fig. 3 sind die erlaubten Übergänge gezeichnet, die in den tiefsten Termen ${}^1\Sigma_g\,{}^1\Sigma_u\,{}^3\Sigma_g\,{}^1\Sigma_g$ und ${}^3\Pi_u$ endigen. Von einer Serie ist jedesmal nur das tiefste Glied gezeichnet.

In Fig. 4 sind die Elektronenterme und -übergänge gezeichnet, die auf Grund des empirischen Materials als ganz gesichert gelten können*. Die Symbole Σ, Π geben die Rotationsstruktur der empirischen Terme an, die Indizes g und u folgen bei Σ-Termen aus dem Intensitätswechsel der Banden unter Zugrundelegung der Fermistatistik für H-Kerne, bei Π-Termen sind sie entsprechend der Kombinationsregel gewählt. Als Singuletts sind die bezeichnet, die mit dem Grundterm kombinieren oder mit einem Term, der seinerseits mit dem Grundterm kombiniert (Lyman-Werner-Richardson-System). Bei dem zweiten System (Fulchersystem) ist offen gelassen, ob es aus Tripletts oder Singulettermen besteht. Auf Grund der Intensitäten und Anregungsbedingungen sind Tripletts wahrscheinlicher.

Der gestrichelte ${}^1X_g$-Term ist ein Term, von dem noch nicht sicher ist, ob er die Schwingungsquantenzahl 0 hat, und dessen Rotationsstruktur noch nicht gedeutet ist. Den gestrichelten Term $2p\Pi_u$? gibt Richardson ohne nähere Begründung, ferner finden Finkelnburg, Lau und Reichenheim durch Messung von Anregungsspannungen, daß an dieser Stelle ein Term liegen muß.

Der *Vergleich des empirischen Termschemas mit dem theoretischen* zeigt, daß der $3s\,{}^1\Sigma_g$ nicht gefunden ist (wenn er nicht der gestrichelt angegebene Term ist), und daß statt der zwei zu $2s\,{}^1\Sigma_g$ und $2s\,{}^3\Sigma_g$ gehenden Bandensysteme nur eins, das „Fulchersystem" (wahrscheinlich Triplettsystem) bekannt ist. Ob dieses das Triplett- oder Singulettsystem ist, ließe sich z. B. entscheiden, wenn die ultravioletten Banden $3p\,{}^1\Sigma_u$ und $3p\,{}^1\Pi_u \to 1s\,{}^1\Sigma_g$ bekannt wären.

Interessant und für die Rechtfertigung des hier eingeschlagenen theoretischen Weges wichtig ist die Untersuchung, wie die Termwerte

* Vgl. die Diskussion in Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **8**, 147, 1929. Der dort angegebene n^*-Wert des Σ_u-Fulcher-Termes ist auf Grund einer neueren Arbeit von Richardson in 2,48 abzuändern.

des Zweizentrensystems vom Zentrenabstand abhängen, wofür die Schwingungsterme der Molekel Anhaltspunkte liefern. Morse gab* eine sehr zweckmäßige Formel zur Annäherung der potentiellen Energie der schwin-

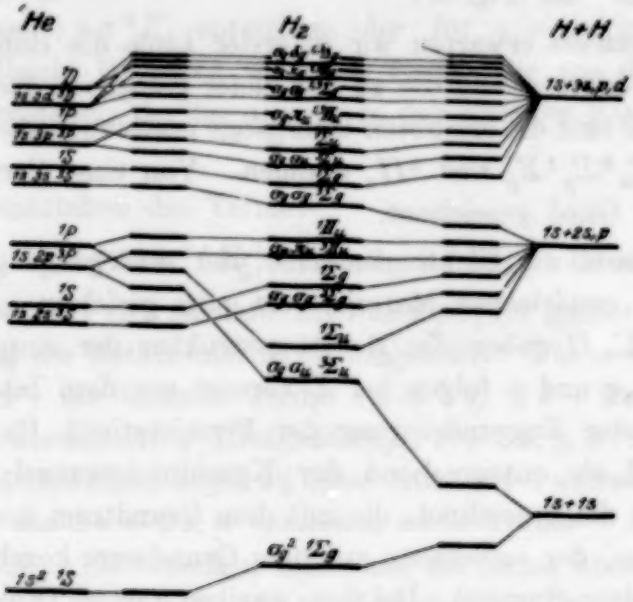


Fig. 2. Theoretisches Schema der Terme im Zweizentrensystem der H_2-Molekel.

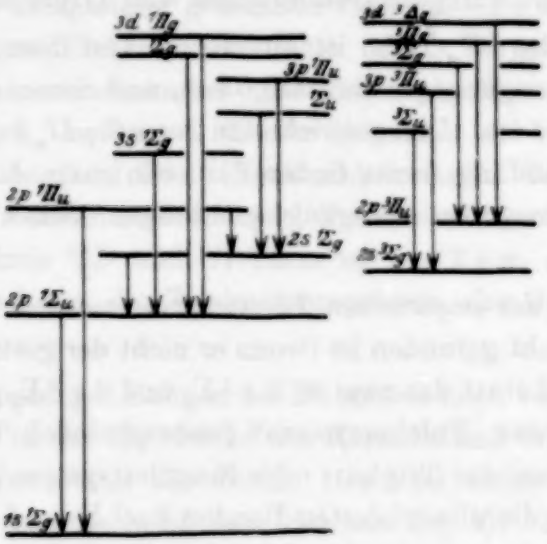


Fig. 3. Theoretisches Schema der Bandensysteme von H_2.

genden Molekel (sie ist in erster Näherung die Energie des Zweizentrensystemterms) als Funktion des Kernabstandes:

$$U(r) = U(\infty) + D\,[e^{-2A(r-r_0)} - 2\,e^{-A(r-r_0)}].$$

* P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929.

Dabei ist D die Dissoziationsenergie des betreffenden Terms vom Minimum (nicht vom tiefsten Schwingungsterm) aus gerechnet, r_0 der Gleichgewichtsabstand und $A = \pi \sqrt{\frac{2mc}{hD}}\, \nu_{\text{osc}}$. Der nach dieser Formel berechnete Potentialverlauf ist in Fig. 5 eingetragen.

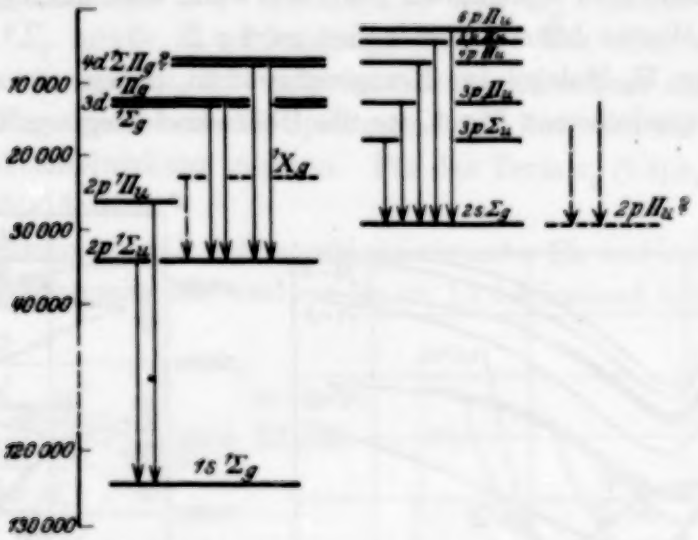


Fig. 4. Schema der empirisch gefundenen Bandensysteme von H_2.

In Fig. 6 sind die so gewonnenen Energien der Zweizentrensystemterme in der Weise aufgetragen, daß die Ordinaten jeweils angeben, wie tief der Term unter dem Grundterm des H_2^+-Zweizentrensystems liegt. Die ausgezogenen Kurventeile folgen mit einiger Sicherheit aus dem Spektrum. Bei dieser Anordnung müssen die Terme für $a = 0$ in die Terme des Heliumatoms übergehen. Um den Übergang wirklich einzeichnen zu können, ist hier angenommen, daß die Terme des Fulchersystems wirklich Tripletterme sind.

Die Fig. 5 und 6 zeigen die Überschneidung der Terme $1s\sigma\, 2p\sigma\, {}^1\Sigma_u$ und $1s\sigma\, 2s\sigma\, \Sigma_g$. Dies zeigt uns, daß unsere Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen tatsächlich erlaubt ist. Das Abbiegen des Termes ${}^1\Sigma_u$ nach oben, wie es in dem theoretischen Schema (Fig. 2) angegeben ist, tritt erst bei verhältnismäßig hohen Kernabständen auf. Das anomale Verhalten des ${}^1\Sigma_u$ $(2p\,{}^1\Sigma)$-Terms in bezug auf Kernabstand und Schwingungsfrequenz (großer Kernabstand und kleine Schwingungsfrequenz bei großer Dissoziationsarbeit)* beruht darauf, daß er bei größer werdendem a erst nach unten sinkt entsprechend Fig. 1, dann aber bei

* Solche anomalen Terme zeigen, daß feste Bindung nicht gleichbedeutend ist mit geringem Kernabstand und hoher Schwingungsfrequenz.

Trennung in einen zweiquantigen übergeht. Der höher gelegene Term Σ_u ($3\,p\,\Sigma$) zeigt ein ähnliches Verhalten. Das Hinuntergehen des Terms $3\,p\sigma$ in Fig. 1 macht sich hier geltend. Aus dem empirischen Verhalten scheint jedoch hervorzugehen, daß $3\,p\,\Sigma$ bei Trennung in einen dreiquantigen Term übergeht; dies würde bedeuten, daß die Überschneidung von $3\,p\sigma$ und $3\,s\sigma$ nicht mehr stattfindet. Der Term $3\,p\,\Sigma$ wäre dann nicht im vollen Sinne des Wortes höheres Serienglied zu $2\,p\,\Sigma$.

Bei der H_2-Molekel im Kerngleichgewicht haben wir also den Fall unseres Normalschemas Fig. 1, wo die Überschneidung von $2\,p\sigma$ und $2\,s\sigma$

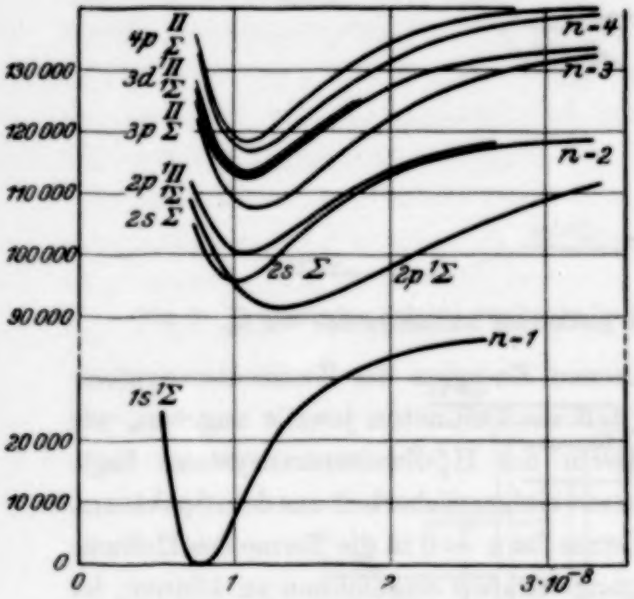


Fig. 5. Potentielle Energie für die Schwingung der H_2-Molekel in verschiedenen Elektronenzuständen.

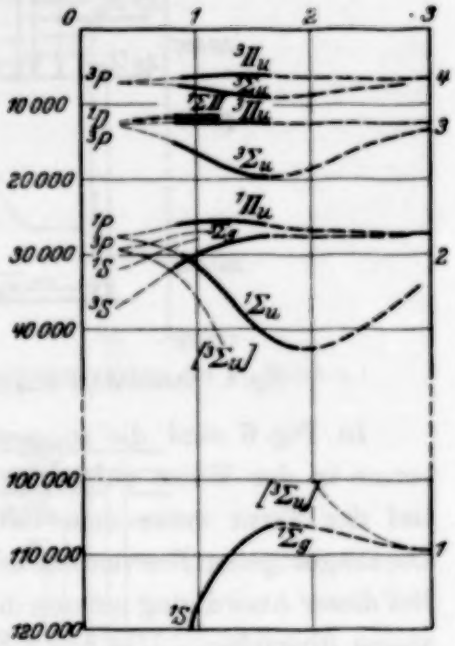


Fig. 6. Termwerte des der H_2-Molekel entsprechenden Zweizentrensystems.

gerade vollzogen ist (die von $3\,p\sigma$ und $3\,s\sigma$ wahrscheinlich noch nicht). Wir tragen dies in das Schema der Fig. 1 ein (vgl. Fig. 17).

He_2^+-*Molekel-Ion.* Die Elektronenterme der He_2-Molekel wollen wir auch so verstehen, daß wir zu einem Zweizentrensystemrest mit drei Elektronen ein viertes Elektron hinzufügen. Wir betrachten daher zunächst ein *System mit drei Elektronen* und zwei doppelt geladenen Zentren.

Bringen wir in das Feld der beiden Zentren zunächst nur zwei Elektronen, so sind die tiefsten Terme:

$$\begin{array}{l} \sigma_g\sigma_u\,{}^3\Sigma_u \\ 1s^2\,{}^1S \text{——} \sigma_g^2\;\;{}^1\Sigma_g \end{array} \Big\rangle\; 1s + 1s.$$

Das dritte Elektron wird im tiefsten Term für kleine a im $2s\sigma$-Zustand gebunden, das gibt $1s\sigma^2 2s\sigma\,{}^2\Sigma_g$; für größere a wird es im $2p\sigma$-Zustand gebunden, das gibt $1s\sigma^2 2p\sigma\,{}^2\Sigma_u$. Die tiefsten Terme gibt Fig. 7. Dabei ist bei der Zuordnung der Terme für verschiedene a die Wechselwirkung der Elektronen unberücksichtigt geblieben. Bei ihrer Berücksichtigung müßte strenggenommen der Term $1s\sigma^2 2s\sigma\,{}^2\Sigma_g$ (kleine a) mit $\sigma_g(1s)\,\sigma_u^2(1s)\,{}^2\Sigma_g$ (große a) verbunden werden. Was dem wirklichen Verhalten besser entspricht, läßt sich von vornherein schwer sagen; doch haben uns die Ergebnisse beim H_2-Spektrum etwas Zutrauen zur Vernachlässigung der Wechselwirkung gegeben. Für den Term $\sigma_g(1s)\,\sigma_u(1s)\,{}^2\Sigma_u$ würde sich nichts ändern.

Da anzunehmen ist, daß sich sowohl ein normales He und ein normales He^+ als auch ein normales He^+ und ein He im $1s\,2s$-Zustand anziehen, er-

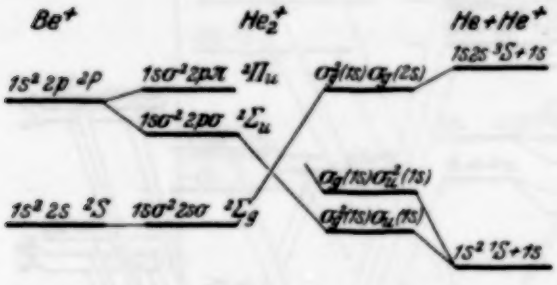


Fig. 7. Theoretisches Schema der tiefsten Terme im Zweizentrensystem des He_2^+-Molekelions.

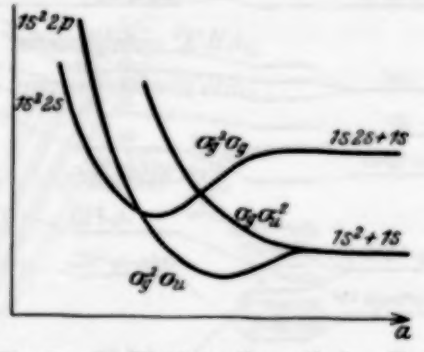


Fig. 8. Qualitativer theoretischer Verlauf der tiefsten Terme beim Zweizentrensystem des He_2^+.

warten wir, daß den Termen $\sigma_g^2(1s)\,\sigma_u(1s)$ und $\sigma_g^2(1s)\,\sigma_g(2s)$ des Zweizentrensystems wirkliche Elektronenterme des He_2^+-Molekelions entsprechen. Da wir schon bei H_2 die Kerne näher bringen mußten als im Gleichgewichtsabstand, damit $2s\sigma$ unter $2p\sigma$ kam, nehmen wir erst recht bei He_2^+ an, daß der Term mit $2p\sigma$, also $1s\sigma^2 2p\sigma\,{}^2\Sigma_u$ der Grundterm ist, daß also die Verhältnisse qualitativ die der Fig. 8 sind.

In der Tat zeigte Weizel am beobachteten He_2-Spektrum, daß der Rest (Grenze $n = \infty$ der Termserien) ein ungerader Σ-Term des He_2^+ ist.

He_2-*Molekel.* Zur *Aufstellung des Termschemas der* He_2-*Molekel* bzw. zunächst des entsprechenden Zweizentrensystems betrachten wir jetzt nur den Rest

$$1s^2\,2p \text{——} \sigma_g^2(1s)\,\sigma_u(1s) \text{——} 1s^2 + 1s$$

und fügen ein viertes Elektron in den Zuständen $2p\sigma$, $2s\sigma$, $2p\pi$, $3s\sigma$, $3p\sigma$, $3p\pi$, $3d\sigma$ ... hinzu. Wir nehmen wie bei H_2 für mittlere a den Term $2p\sigma$ tiefer an als $2s\sigma$. Ob die Überschneidung von $3p\sigma$ und $3s\sigma$ wirklich

stattfindet, kann man theoretisch nicht wissen. Das Schema wird da willkürlich. In Fig. 9 ist die Überschneidung gemacht (weil sie im empirischen Spektrum vollzogen ist). Die auf diese Weise für endliche a entstehenden Terme ordnen wir den Termen für $a = \infty$ zu. Denken wir uns

$$\sigma_g^2(1s)\,\sigma_u(1s) \text{——} 1s^2 + 1s$$

als nicht spaltenden Rest, so entsteht mit $1s$ als Leuchtelektron ($a = \infty$) nur $\sigma_g^2\sigma_u^{2\,1}\Sigma_g$. Mit $2s$ als Leuchtelektron ($a = \infty$), also aus $1s^2 + 1s\,2s$ ($1s^2\,2s + 1s$ kann als sehr hoch liegend außer Betracht bleiben), ent-

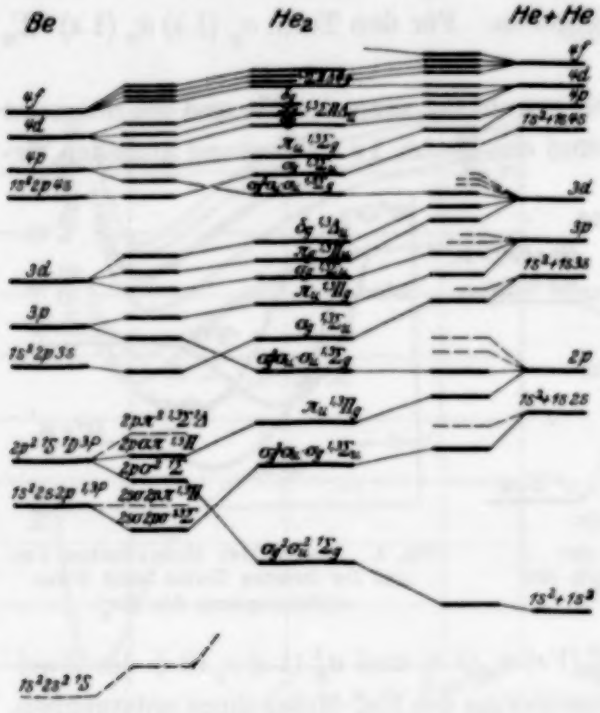


Fig. 9. Theoretisches Schema der Terme im Zweizentrensystem der He_2-Molekel.

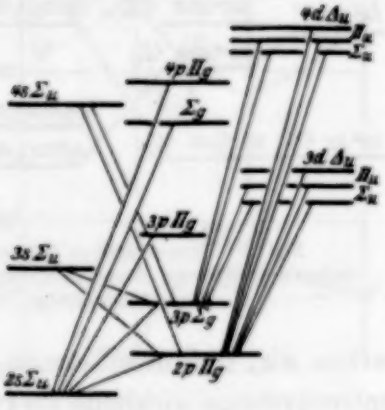


Fig. 10. Theoretisches Schema der Bandensysteme von He_2.

stehen $(\sigma_g^2\sigma_u)\,\sigma\ ^{3,1}\Sigma$; mit $2p$, also aus $1s^2 + 1s\,2p$, entstehen $(\sigma_g^2\,\sigma_u)\,\pi\ ^{3,1}\Pi$ und $(\sigma_g^2\,\sigma_u)\,\sigma\ ^{3,1}\Sigma$. Fig. 9 gibt das so entstehende Termschema, soweit es zum Rest $\sigma_g^2(1s)\,\sigma_u(1s)$ gehört (einige andere Terme sind gestrichelt eingezeichnet).

Von dem tiefsten Term $\sigma_g^2\sigma_u^{2\,1}\Sigma_g$ nehmen wir an, daß er keinem Molekelterm entspricht; er ist „hochgehobener Elektronenterm". (Die Ionisierungsarbeit von $He + He$ zu $He + He^+$ beträgt 24,6 Volt, die von $1s^2\,2p^2$, Be zu $1s^2\,2p\,Be^+$ sicher nur einige Volt.) Er dürfte zu einem kontinuierlichen Spektrum Anlaß geben. Die tiefen Terme $\sigma_g^2\sigma_u \cdot \sigma_g\ ^{1,3}\Sigma_u$ geben wohl einen Molekelterm; denn die Terme $1s^2 + 1s\,2s$ liegen 4 bis 5 Volt unter $1s^2 + 1s$ ($He + He^+$) und die Terme $1s^2\,2s\,2p$ des Be vielleicht

8 Volt unter $1\,s^2\,2\,p$ des Be^+, so daß wir die Bindung von He und He in diesen Termen eher fester als lockerer erwarten als die Bindung im He_2^+. Ebenso dürften die übrigen angegebenen Terme wirklich Elektronenterme der He_2-Molekel geben; die $\sigma_g^2\,\sigma_u\,\sigma_u\ ^{1,3}\Sigma_g$-Terme haben als „hochgehobene Terme" wohl nur lockere Bindung.

Wir erwarten in der He_2-Molekel ein Triplett- und ein Singulett-Bandensystem, die qualitativ gleichen Bau haben (die Triplettnatur ist natürlich höchstens an einer ganz feinen Aufspaltung zu sehen). Wir erwarten in erster Linie die Banden, die zu den tiefsten Elektronentermen $\sigma_g^2\sigma_u \cdot \sigma_g\,\Sigma_u$, $\sigma_g^2\sigma_u\,\pi_u\,\Pi_g$ und vielleicht noch $\sigma_g^2\sigma_u \cdot \sigma_u\,\Sigma_g$ gehen. Sie sind in Fig. 10 angegeben (die Figur soll für das Triplett- wie für das Singulettsystem gelten).

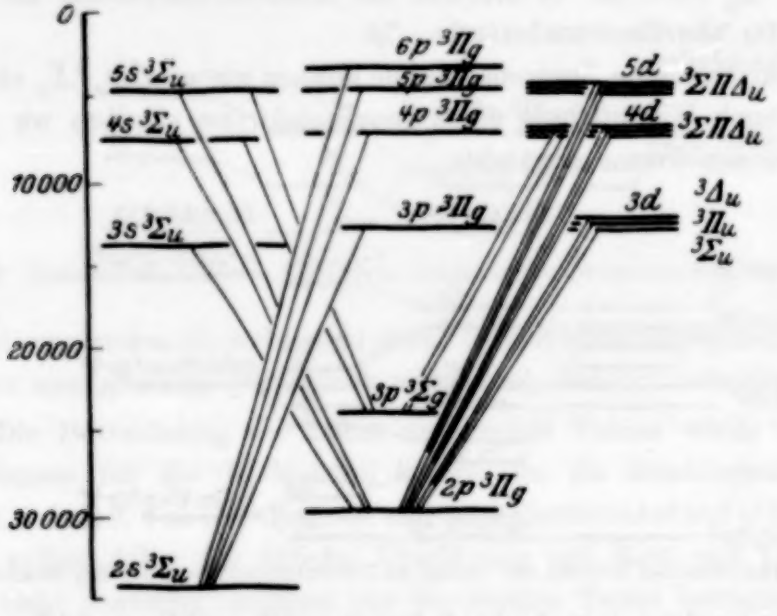


Fig. 11. Schema der empirisch gefundenen Triplettbandensysteme von He_2.

Die Kenntnis des *empirischen Spektrums* ist in der letzten Zeit von zahlreichen Forschern sehr gefördert worden. Besonders Weizel ist es gelungen, die Terme im Sinne der Theorie zu deuten. Sein empirisches Elektronentermschema gibt für das Triplettsystem Fig. 11 wieder. Dabei sind die Terme als gerade (ungerade) bezeichnet, die gerade (ungerade) sind, wenn man für He-Kerne Bosestatistik annimmt. Im Singulettsystem sind einige Terme weniger, aber keine anderen bekannt als im Triplettsystem. Ihre Lage ist nahezu dieselbe.

Auffallend ist der tiefliegende $3\,p\,^3\Sigma_g$-Term. Wir verstehen ihn, wenn wir im theoretischen Schema den $3\,p\sigma$-Term des Leuchtelektrons für große a

tiefer annehmen als den 3 $s\sigma$-Term. Dann geht nämlich der 3 $p\sigma$ $^3\Sigma_g$-Term in einen zweiquantigen Term von He + He über.

Die He_2-Molekel im Kerngleichgewicht entspricht also dem Falle unseres Normalschemas Fig. 1, wo die Überschneidung von 2 $p\sigma$ und 2 $s\sigma$, sowie von 3 $p\sigma$ und 3 $s\sigma$ bereits vollzogen ist, die von 3 $p\sigma$ und 2 $p\pi$ noch nicht. Wir merken das in Fig. 17 an.

Li_2-*Molekel.* Auf Grund der Eigenschaften, die das dem He_2 entsprechende Zweizentrensystem hat, nehmen wir auch beim Zweizentrensystem mit zwei dreifach geladenen Zentren und vorläufig vier Elektronen (dem Li_2^{++} entsprechend) für nicht allzu kleinen Zentrenabstand den Term $\sigma_g^2(1s)\,\sigma_u^2(1s)\,^1\Sigma_g$ als Grundterm an. Über die Bahn des fünften und sechsten Elektrons kann hier (vgl. Fig. 1) kein Zweifel herrschen, $\sigma_g^2\sigma_u^2\sigma_g^2(2s)\,^1\Sigma_g$ wird der Grundterm des Zweizentrensystems mit sechs Elektronen für alle Zentrenabstände.

Für nicht zu kleine Zentrenabstände können wir $\sigma_g^2\sigma_u^2\sigma_g\,^2\Sigma_g$ als Rest ansehen. Durch Hinzufügung eines Leuchtelektrons erhalten wir die in Fig. 12 gegebenen Terme als tiefste.

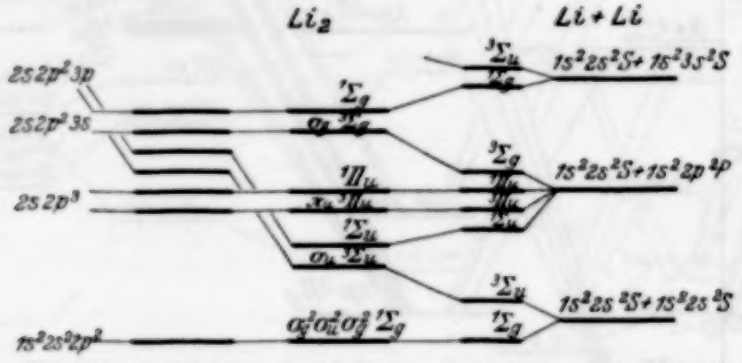


Fig. 12. Theoretisches Schema der Terme im Zweizentrensystem der Li_2-Molekel.

Wir erwarten danach im Li_2 zunächst einen $^1\Pi_u \to {}^1\Sigma_g$- und $^1\Sigma_u \to {}^1\Sigma_g$-Übergang in der gleichen Spektralgegend wie der 2 $p \to$ 2 s-Übergang im Li, also im Sichtbaren. Sehr interessant ist die Feststellung, ob der $^1\Pi_u$- oder der $^1\Sigma_u$-Term tiefer liegt, d. h. die Feststellung, ob die Überschneidung des 3 $p\sigma$- und 2 $p\pi$-Termes des Leuchtelektrons bei Li_2 schon vollzogen ist (vgl. Fig. 1; die Überschneidung von 3 $p\sigma$ und 3 $s\sigma$ fanden wir schon bei He_2).

Tatsächlich liegt der $^1\Pi_u \to {}^1\Sigma_g$-Übergang im Blaugrün, der $^1\Sigma_u \to {}^1\Sigma_g$-Übergang im Rot*. *Die Überschneidung von* 3 $p\sigma$ *und* 2 $p\pi$ *ist also bei* Li_2 *schon vollzogen.*

* K. Wurm, ZS. f. Phys. **58**, 562, 1929; **59**, 35, 1929; vgl. auch die Deutung von W. Weizel, ebenda **60**, 599, 1930.

Im theoretischen Termschema des Li_2 verhalten sich die beiden Terme $3p\sigma\,{}^1\Sigma_u$ und $2p\pi\,{}^1\Pi_u$ ähnlich wie die Terme $2p\sigma\,{}^1\Sigma_u$ und $3s\sigma\,{}^{3,1}\Sigma_g$ des H_2. Dies spricht sich auch in dem empirischen Gleichgewichtsabstand r_0 und der Schwingungsfrequenz ν_{osc} aus. Beide Terme, ${}^1\Sigma_u$ und ${}^1\Pi_u$, haben die gleichen Dissoziationsprodukte; dabei hat der tiefere Term ${}^1\Sigma_u$ ein größeres r_0 und ein kleineres ν_{osc} als der höhere Term ${}^1\Pi_u$.

Ganz analoge Verhältnisse erwarten wir theoretisch bei Na_2, K_2... (auch NaK, hier natürlich ohne die scharfe Unterscheidung in g- und u-Terme). Dies wird auch empirisch bestätigt.

N_2^+-*Molekel-Ion.* Da über die *Molekeln mit 13 Elektronen* (N_2^+, CN, CO^+, BO...) einiges empirisches Material vorliegt, und durch die Feststellung der Bosestatistik für N-Kerne durch Rasetti* ein neuer Gesichts-

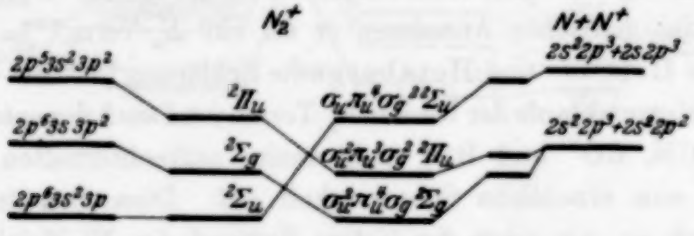


Fig. 13. Theoretisches Schema der tiefsten Terme im Zweizentrensystem des N_2^+-Molekelions.

punkt entstanden ist, wollen wir etwas beim Zweizentrensystem mit 13 Elektronen und gleichen (siebenfach geladenen) Zentren verweilen.

Die Betrachtung der höher angeregten Terme würde wenig sichere Ergebnisse für die N_2^+-Molekel liefern, da die Bindungsreihenfolge der $3\,p\pi$, $3\,d\sigma\,\pi\delta$, $4\,s\sigma$ ...-Bahnen sehr vom Zentrenabstand abhängt (Fig. 1). Wir wollen daher die übliche Überlegung mit Rest und Leuchtelektron hier nicht anstellen, sondern nur die *tiefsten Terme* betrachten.

Die Zahl 14 ist in dem Schema der Fig. 1 dadurch ausgezeichnet, daß keine der ersten 14 Bahnen bei irgendeinem Zentrenabstand in eine höhere übergeht. Der tiefste Zustand eines Systems mit 13 Elektronen ist dann der, bei dem das am lockersten gebundene dieser 14 Elektronen fehlt; das ist für kleine a nach Fig. 1 $3\,p\sigma$, für große a $3\,s\sigma$. Der Term bei dem $2\,p\pi$ fehlt, dürfte auch nicht viel höher liegen. Fig. 13 gibt diese drei tiefsten Terme. Da schon bei Li_2 die $3\,p\sigma$-Bahn fester gebunden ist als die $2\,p\pi$- und wohl auch die $3\,s\sigma$-Bahn, ist theoretisch diese Reihenfolge bei der N_2^+-Molekel die wahrscheinlichere.

---

* F. Rasetti, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 515, 1929; ZS. f. Phys. **61**, 598, 1930; W. Heitler und G. Herzberg, Naturwissensch. **17**, 673, 1929.

Empirisch sind in N_2^+ zwei miteinander kombinierende $^2\Sigma$-Terme bekannt. Nehmen wir für N-Kerne die Bosestatistik an, so folgt aus dem Intensitätswechsel der N_2^+-Banden (die Übergänge zu K = 0, 2, 4 ... des unteren Terms sind stark*), daß der tiefere Zustand ein Σ_g-Zustand ist. Bei CN, CO^+, BO ist noch ein Π-Term zwischen den beiden Σ-Termen bekannt; er müßte auch bei N_2^+ vorhanden sein und mit dem Grundterm kombinieren. Bei N_2^+ gibt Vegard noch einen Term unbekannten Typus ganz dicht über dem oberen $^2\Sigma$-Term an**; falls es der fehlende $^2\Pi$-Term ist, ist er auch mit unserem theoretischen Schema in Einklang.

Wir sind durch die Bosestatistik der N-Kerne dazu gezwungen, den tiefen Term von N_2^+ als Σ_g-Term aufzufassen. Dies gibt zwar eine bessere Übereinstimmung mit dem theoretischen Schema als die früher (mit der Fermistatistik) gemachte Annahme, er sei ein Σ_u-Term***. Doch läßt sich jetzt die Heitler- und Herzbergsche Erklärung**** des eigenartigen Schwingungstermverlaufs der beiden N_2^+-Terme (und auch der entsprechenden Terme bei CN, CO^+ und BO) nicht mehr aufrechterhalten; vielmehr tut sich da eine erhebliche Schwierigkeit auf. Diese Schwingungsterme verhalten sich so, als ginge der tiefere Zustand der N_2^+-Molekel in einen höheren Zustand getrennter Atome über, als es der höhere tut; während nach unserem Schema unter Festhaltung der Elektronenquantenzahlen Σ_g nach $2s^2\,2p^3 + 2s^2\,2p^2$ und Σ_u nach $2s^2\,2p^3 + 2s\,2p^3$ ginge. Nun, die zum letzteren nötigen Überschneidungen werden vielleicht vermieden, da ja die durch die Elektronenquantenzahlen ausgedrückte Symmetrie nicht streng erfüllt ist; jedoch Σ_g müßte nach $^4S + {}^3P$, d. h. in ein unangeregtes N-Atom und ein unangeregtes N^+-Ion auseinandergehen.

Die Begründung der Erhaltung der Elektronenquantenzahlen durch das Verhalten der Molekeln mit 13 Elektronen ist natürlich jetzt nicht mehr möglich; doch können wir sie jetzt nach der eingehenden Erforschung der H_2- und He_2-Spektren bei leichten Molekeln auf diese gründen.

Das Verhalten des N_2^+ zeigt jedoch, daß die *Dissoziation von Molekelzuständen noch nicht völlig geklärt* ist. Wir werden vorläufig und versuchsweise das Verhalten von N_2^+ als Ausnahmefall zu buchen haben und werden die Erhaltung der Elektronenquantenzahlen zunächst als Normalfall betrachten.

* M. Fassbender, ZS. f. Phys. **29**, 73, 1924.

** Vgl. R. Mecke in Handb. d. Phys. (Springer) XXI, 547, 1929.

*** Vgl. die in IV auftretenden Schwierigkeiten.

**** W. Heitler und G. Herzberg, ZS. f. Phys. **53**, 52, 1929; G. Herzberg, ebenda **57**, 601, 1929.

N_2-*Molekel.* Die Vorhersage eines Termschemas der N_2-Molekel und eine willkürfreie Deutung der empirisch gefundenen Terme stößt wieder auf die Schwierigkeit, daß die Reihenfolge der Bahnen $3p\pi$, $3d\sigma\pi\delta$, $4s\sigma$ ... sehr stark vom Zentrenabstand abhängt. Trotzdem wird sich

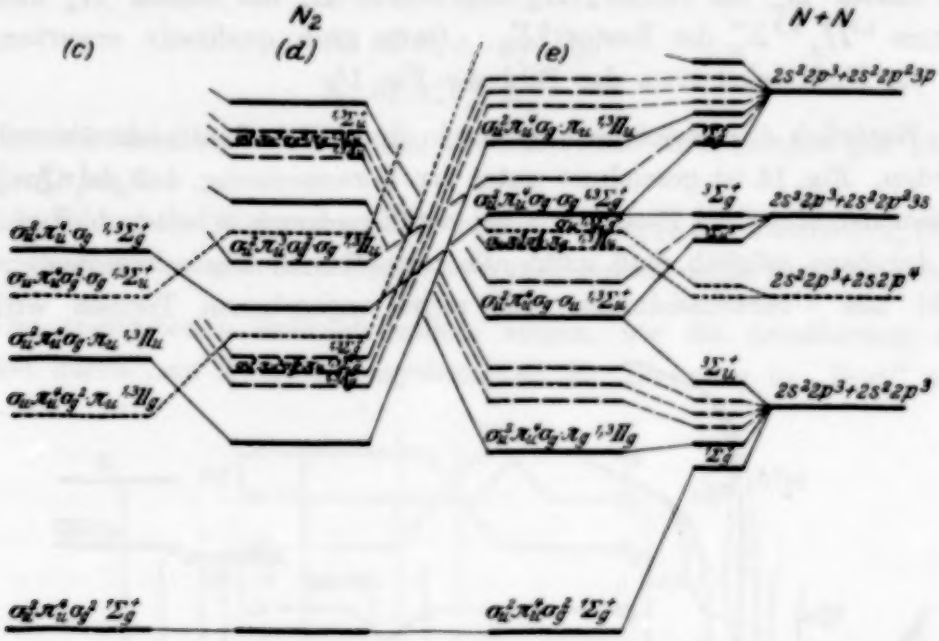


Fig. 14. Theoretisches Schema der Terme im Zweizentrensystem der N_2-Molekel.

zeigen, daß man unter plausiblen Gesichtspunkten ein Termsystem erhält, das ungefähr dem empirisch gefundenen Spektrum entspricht.

Wir betrachten dazu die Terme, die aus den drei tiefen N_2^+-Termen

$$\sigma_u\ \pi_u^4\ \sigma_g^2\ {}^2\Sigma_u$$
$$\sigma_u^2\ \pi_u^3\ \sigma_g^2\ {}^2\Pi_u$$
$$\sigma_u^2\ \pi_u^4\ \sigma_g\ {}^2\Sigma_g$$

durch Hinzufügung des vierzehnten Elektrons in den tieferen möglichen Bahnen entstehen, und zwar für drei Bindungsreihenfolgen (vgl. Fig. 1)*:

$[2p\pi, 3s\sigma, 3p\sigma]\,3p\pi, 3d\sigma, 3d\pi \ldots \quad [\pi_u\sigma_g\sigma_u]\,\pi_u\sigma_g\pi_g \ldots$ (c)

$[3p\sigma, 2p\pi, 3s\sigma]\,3p\pi, 3d\sigma, 3d\pi, 4p\sigma \ldots \quad [\sigma_u\pi_u\sigma_g]\,\pi_u\sigma_g\pi_g\sigma_u \ldots$ (d)

$[3p\sigma, 2p\pi, 3s\sigma]\,3d\pi, 4p\sigma, 3d\sigma, 3p\pi \ldots \quad [\sigma_u\pi_u\sigma_g]\,\pi_g\sigma_u\sigma_g\pi_u \ldots$ (e)

Fig. 14 gibt diese Terme, die mit —— bezeichneten gehören zum Rest ${}^2\Sigma_g$, die mit – – – bezeichneten zu ${}^2\Pi_u$ und die mit ····· bezeichneten zu ${}^2\Sigma_u$.

* Die mit (c), (d), (e) bezeichneten Folgen sind die mit den gleichen Buchstaben bezeichneten auf S. 167 in Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **8**, 147, 1929.

Wir suchen jetzt als für die N_2-Molekel in erster Linie in Betracht kommenden Terme die aus, die für von $a = \infty$ her kleiner werdendes a sich qualitativ so verhalten wie der Grundterm oder noch mehr nach unten rücken. Das sind außer dem Grundterm $^1\Sigma_g^+$ die Terme $^{1,3}\Sigma_g^+$, $^{1,3}\Pi_u$ des Restes $^2\Sigma_g$, die Terme $^{1,3}\Pi_u$ und $^{1,3}\Delta\,\Sigma^+\,\Sigma_g^-$ des Restes $^2\Pi_u$ und die Terme $^{1,3}\Pi_g\,^{1,3}\Sigma_u^+$ des Restes $^2\Sigma_u$. Ganz grob qualitativ erwarten wir für die N_2-Molekel etwa das Bild der Fig. 15.

Natürlich dürfen solche Angaben in ihrer Sicherheit nicht überschätzt werden. Fig. 14 ist gezeichnet unter der Voraussetzung, daß die Quantenzahlen der einzelnen Elektronen bei der Zuordnung erhalten bleiben. Es ist durchaus möglich, daß nicht alle angegebenen Überschneidungen und nicht alle Überschneidungen mit nicht angegebenen Termen wirklich

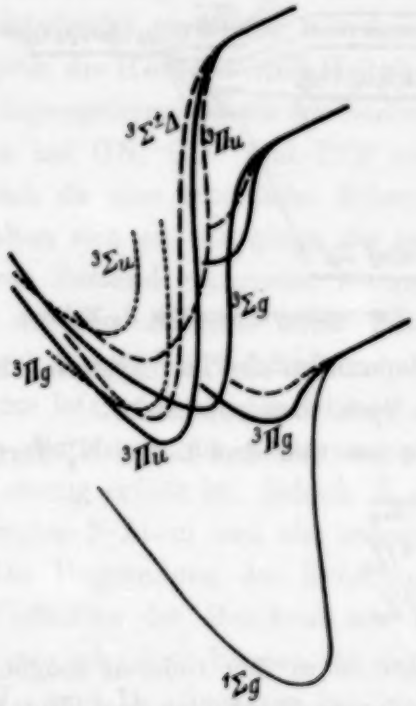


Fig. 15. Qualitativer theoretischer Verlauf der tiefen Terme im Zweizentrensystem der N_2-Molekel.

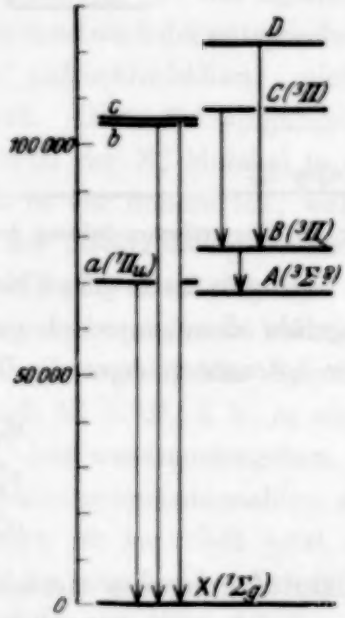


Fig. 16. Schema der empirisch gefundenen Bandensysteme der N_2-Molekel.

stattfinden. Dies würde an der Auswahl der Terme, die wir in Betracht gezogen haben, nicht viel ändern, wohl aber an dem Verlauf der Kurven für große a.

Das empirisch bekannte Schema gibt Fig. 16. Den Grundterm müssen wir als $^1\Sigma_g^+$ deuten; mit Rasettis Experiment gibt das bekanntlich Bosestatistik für die N-Kerne.

Als wahrscheinlichste Deutung der Terme möchte man annehmen:

$$C: \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2 \cdot \pi_u\, {}^3\Pi_g,$$
$$B: \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \pi_u\, {}^3\Pi_u,$$
$$a: \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \pi_u\, {}^1\Pi_u,$$
$$A: \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \sigma_g\, {}^3\Sigma_g,$$
$$X: \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2\, {}^1\Sigma_g.$$

Dies ist beinahe dieselbe Deutung, die Mulliken* den Termen gab (dort $A: \sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \pi_u$).

Als fünfzehnte Elektronenbahn haben wir σ_g (3 s), während π_g (2 p) und σ_u (2 p) als hochgehobene Elektronen anscheinend keine Bindung geben.

Die angegebenen Beispiele sollten zeigen, wie die Annäherung der Molekel durch „ein Zweizentrensystem und die Trennung in „Rest" und

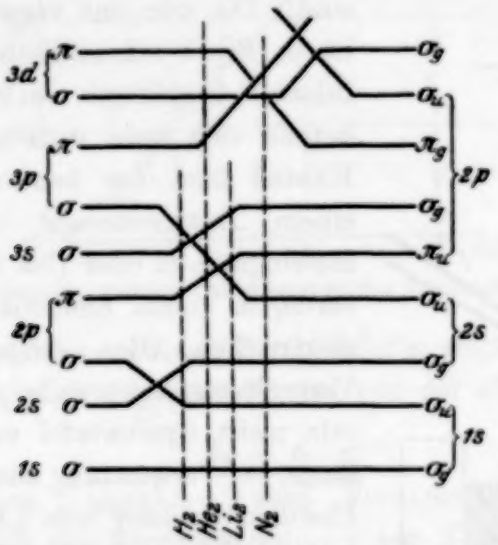


Fig. 17. Normalschema für ein Elektron im Ersatzfeld mit gleichen Zentren. Ordnung der Elektronenbahnen bei H_2, He_2, Li_2, N_2.

„Leuchtelektron" ohne allzuviel Willkür theoretische Termschemata liefert mit denen sich die empirischen Spektra deuten lassen. Zum Schluß geben wir nochmal das Normalschema eines Leuchtelektrons im festen rotationssymmetrischen und zur Mittelebene zwischen den Kernen symmetrischen Ersatzfeld. Wir zeichnen darin die Stellen des Zentrenabstandes ein, wo die Reihenfolge des Schemas die wirkliche Reihenfolge der Bahnen bei H_2, He_2, Li_2, N_2 ist (Fig. 17).

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186, 1928.

Über die Plastizität von Steinsalz, Bromsilber und Jodsilber bei wechselnden Temperaturen.

Von **Friedrich Rinne** und **Wolfgang Riezler** in Freiburg i. Br.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1930.)

Es wurde bei Steinsalz, Brom- und Jodsilber die Plastizität in Abhängigkeit von der Temperatur mit Hilfe der Ludwikschen Kegeldruckprobe bestimmt.

Es handelt sich im folgenden um quantitative Untersuchungen der Plastizität von Steinsalz, Brom- und Jodsilber bei wechselnden Temperaturen. Dabei wurde die Ludwiksche Kegeldruckprobe angewandt. Sie hat vor der Brinellschen Kugeldruckprobe den Vorteil, daß die Eindrücke einander ähnlich und daher besser vergleichbar sind. Die von uns verwendete Apparatur ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Der belastete Stahlkegel von 90° Öffnungswinkel befand sich samt dem zu untersuchenden Kristall bzw. der benutzten Pastille und einem Thermoelement in einem dicken Messingmantel oder (bei höheren Temperaturen) in einem Eisenmantel, der in einen elektrischen Ofen eingebaut war. Die Versuchskörper waren bei natürlichem Steinsalz meist Spaltwürfel von 1 cm Kantenlänge, bei Verwendung aus Pulver gepreßter Pastillen Zylinder von 1,6 cm Durchmesser und 0,5 bis 1 cm Höhe. Das Gewicht, mit welchem der Kegel auf das Präparat drückte, war 4220 g. Das Aufsetzen des Kegels geschah möglichst sanft, da ein Aufstoßen der Kegelspitze natürlich grobe Fehler ergeben hätte.

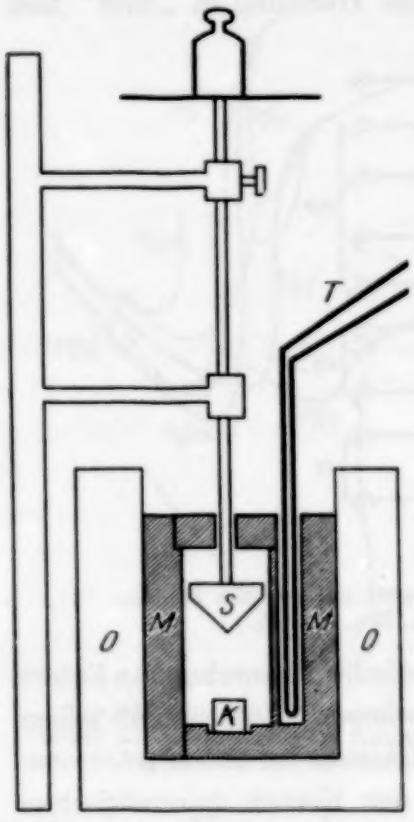


Fig. 1. Versuchsanordnung.
O = Ofen; M = Metallmantel; K = Versuchskörper; S = Stahlkegel. T = Thermoelement.

Aufstellung einer Formel. Nach Ludwik ist die Kegeldruckhärte

$$H = \frac{P}{r^2 \pi}, \qquad (1)$$

wobei P das drückende Gewicht und r den Radius des Eindrucks bezeichnet. Von vornherein erschien wahrscheinlich, daß die Eindrucksgeschwindigkeit

ein besonderes Charakteristikum für die plastischen Eigenschaften des Materials sei. Es wurde daher zunächst der Zusammenhang zwischen der Größe des erzeugten Eindrucks und der Preßdauer untersucht. Dabei zeigte sich, daß man bei konstanter Temperatur den Radius des Eindrucks durch folgende Formel darstellen kann:

$$r = k_1 + k_2 \lg t, \tag{2}$$

wobei t die Preßdauer, k_1 und k_2 von t unabhängige Konstanten bedeuten. Graphisch sind diese Verhältnisse für $T_{\text{abs.}} = 793^0$ in Fig. 2 dargestellt.

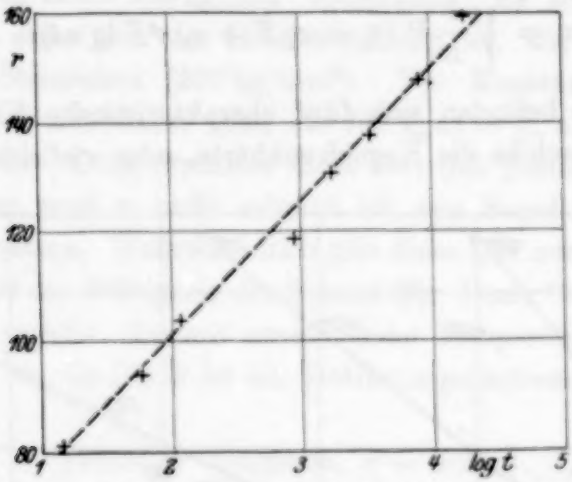


Fig. 2. Steinsalz, 793° abs. Abhängigkeit des Eindruckradius r von $\log t$.

Versuche bei verschiedenen Temperaturen zeigten, daß der Proportionalitätsfaktor k_2 nach folgender Formel von der absoluten Temperatur T abhängt:

$$k_2 = c_1' \cdot e^{b\,T}, \tag{3}$$

wobei c_1' und b von T unabhängig sind. Versuche bei konstanter Preßdauer ergaben, daß sich der Eindrucksradius r aus T durch Zusammensetzung einer linearen und einer Exponentialfunktion ergibt:

$$r = c_1'' + c_2'' \cdot T + c_3'' \cdot e^{b'\,T}, \tag{4}$$

dabei sind die c'' von T unabhängig.

Auf Grund der Formeln (2), (3) und (4) läßt sich r als Funktion von t und T darstellen. Wir haben nur noch k_1 als Funktion von T zu berechnen. Setzen wir (3) in (2) ein und dies wiederum in (4), so erhalten wir:

$$k_1 = c_1'' + c_2''\,T + c_3''\,e^{b'\,T} - c_1' \cdot \lg t\, e^{b\,T}.$$

Dieser Ausdruck muß von t unabhängig sein. Das ist aber nur dann möglich, wenn $b = b'$ und $(c_3'' - c_1' \lg t) = \text{const}$ ist. Diese Konstante sei a' genannt. Es ist also:

$$k_1 = c_1'' + c_2''\,T + a'\,e^{b\,T}. \tag{5}$$

Setzt man (5) und (3) in (2) ein, so folgt

$$r = c_1'' + c_2'' + (a' + c_1' \lg t)\, e^{b\,T}.$$

Man kann dann immer eindeutig eine Konstante a wählen, so daß

$$a' + c_1' \lg t = c_1' \lg at.$$

Setzen wir dies ein und führen die Gleichung auf Grund von (1) auf ein Einheitsgewicht zurück, so erhalten wir als endgültige Gleichung:

$$r = \sqrt{\frac{1}{\pi} P}\,(c_1 + c_2\, T + c_3\, e^{b\,T} \lg a\, t). \tag{6}$$

In dieser Formel befinden sich fünf charakteristische Konstanten a, b, c_1, c_2, c_3, durch welche die Kegeldruckhärte, oder vielleicht besser gesagt

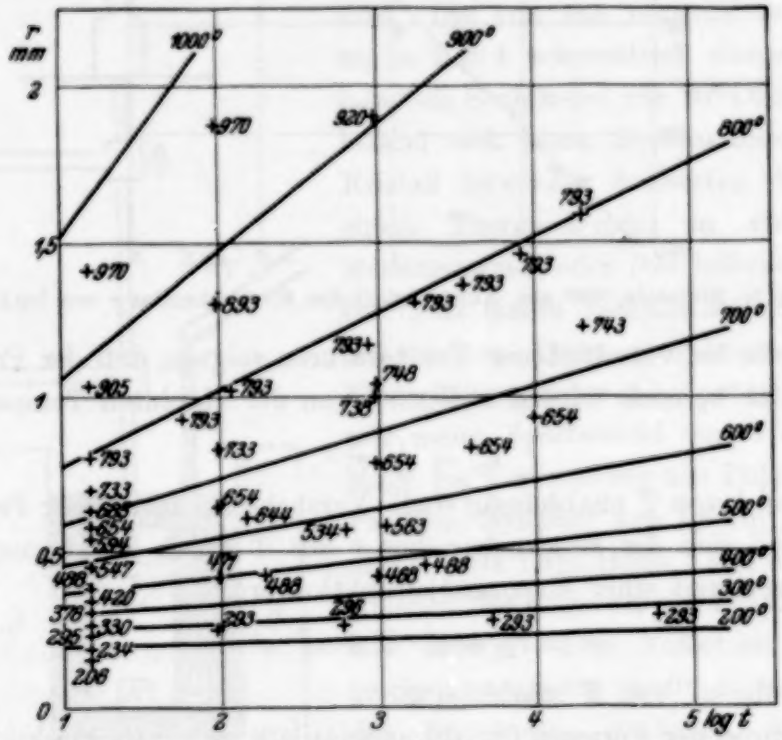


Fig. 3. Steinsalz. Gerade = berechnete Funktion. Kreuze = gemessene Werte.

die Plastizität des Materials für den gesamten Temperaturbereich und für beliebige Preßdauer gekennzeichnet ist. Die Formel sieht umständlich aus, da sie fünf Konstanten enthält. Dies war jedoch von vornherein zu erwarten, da die „Kegeldruckhärte" offenbar durch mehrere ganz verschiedene Grundeigenschaften des Materials bestimmt wird. Die Formel (6) hat als ganzes besonders den Zweck, bei gegebener Temperatur und Preß-

dauer die Größe des Kegeleindrucks zu berechnen. Von mehr prinzipieller Bedeutung dürften ihre einzelnen Bestandteile, die Formeln (2), (3) und (4) sein.

Für Steinsalz haben die erwähnten Konstanten etwa folgende Werte:

$$a = 1{,}8, \quad b = 5{,}13 \cdot 10^{-3},$$
$$c_1 = 3{,}1 \cdot 10^{-4}; \quad c_2 = 1{,}0 \cdot 10^{-6}; \quad c_3 = 5{,}5 \cdot 10^{-6}.$$

Berechnet man den Anteil des ersten Gliedes c_1, so findet man, daß er einem Druck von etwa 100 kg/mm² entspricht. Es ist bemerkenswert, daß diese Zahl etwa von der Größenordnung ist, wie die theoretische Festigkeit des Steinsalzes (200 kg/mm²). Die Konstante a zeigt, daß es theoretisch eine Preßdauer gibt, die für $\lg at = 0$, also r eine lineare Funktion von t ist. Doch erscheint diese Zeit (bei Steinsalz 0,5 sec) wohl kaum realisierbar, weil es nicht möglich ist, den Kegel in so kurzer Zeit ohne Stoß aufzusetzen. Wahrscheinlich gibt diese Zeit nur eine theoretische untere Grenze für die Gültigkeit der Formel (6). Denn für $\lg at < 0$ würde das letzte Glied negativ, also mit zunehmender Temperatur immer kleiner, was widersinnig ist. In Fig. 3 ist ein Isothermendiagramm gezeichnet, aus

Tabelle 1. (Steinsalz, $P = 4220$ g).

T	t	r		T	t	r	
		gem.	ber.			gem.	ber.
206	15	16,1	20,9	654	15	58,6	54,9
234	15	19,2	22,2	654	100	65,1	65,8
293	100	26,4	26,9	654	1000	79,1	79,2
293	5400	28,2	30,5	654	10000	93,8	92,5
293	59400	30,6	32,7	685	15	64,0	58,3
295	15	23,9	24,3	733	15	70,5	67,5
296	600	27,1	28,7	733	100	84,0	84,0
330	15	27,4	27,2	738	1000	99,9	103,3
378	15	32,0	30,0	743	20940	132,0	138,8
420	15	35,0	32,8	748	1000	104,4	108,2
468	1000	43,2	45,7	793	15	81,4	80,2
471	100	42,5	41,5	793	60	93,6	96,6
488	15	37,9	37,6	793	120	103,4	104,8
488	200	45,5	44,0	793	915	117,9	129,1
488	2000	46,0	49,6	793	1800	131,0	137,2
488	55800	57,0	57,9	793	3600	137,2	145,6
527	15	46,0	40,9	793	8400	147,2	155,6
534	640	58,2	53,2	793	19200	159,2	165,1
563	1120	58,5	59,9	893	100	131,7	147,7
568	64800	79,1	76,2	905	15	104,5	114,8
594	15	55,4	47,5	920	1000	191,4	216,7
644	150	61,0	66,1	970	15	141,2	142,3
644	4000	84,9	84,3	970	100	188,2	190,8

dem die Gültigkeit der Formel (6) für Steinsalz ersichtlich ist. In Tabelle 1 sind die gemessenen Werte den berechneten gegenübergestellt.

Die Abweichungen bleiben innerhalb der Fehlergrenzen.

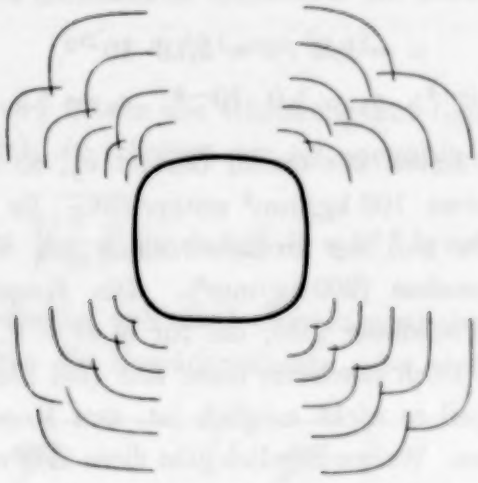


Fig. 4. Eindrücke in Steinsalz.

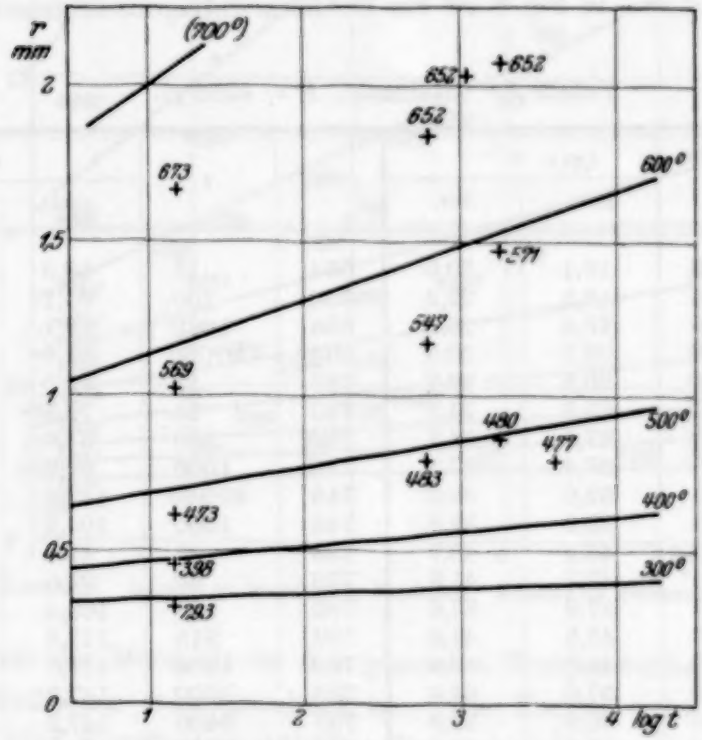


Fig. 5. Isothermendiagramm für Bromsilber.

Aussehen der Eindrücke. Bei natürlichem Steinsalz waren die Eindrücke im allgemeinen nicht kreisförmig, sondern sie glichen einem Quadrat

mit stark abgestumpften Ecken, wobei die Quadratseiten den Würfelkanten parallel waren. Es wurden daher stets vier Durchmesser (parallel den kristallographischen a- und a'-Achsen) gemessen und daraus das Mittel genommen.

Beim Anblick der Eindrucksfigur von oben sieht man, daß ihre Umgebung regelmäßig in dem Sinne windschief verbogen ist, daß sich in

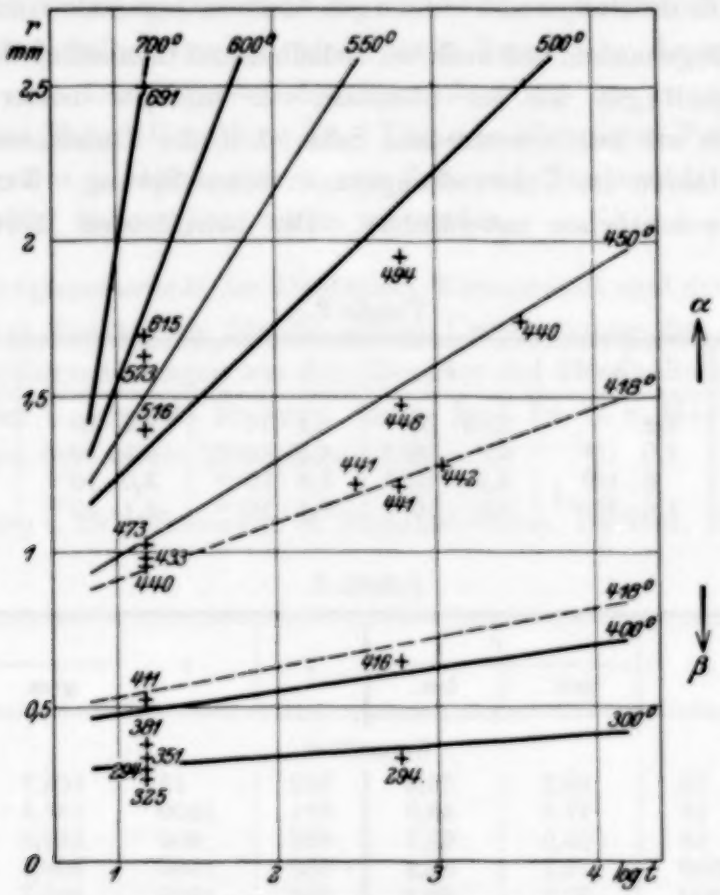


Fig. 6. Isothermendiagramm für Jodsilber.

Richtung der Diagonalen vier Aufwölbungsareale erstrecken, zwischen denen somit vier Depressionsbezirke verlaufen. Die Beobachtung von einer seitlichen Würfelfläche aus zeigt dementsprechend eine flach muldenförmige, vom Rande der Eindrucksfigur sich einsenkende Kontur.

Bei niederen Temperaturen (unter 300° abs.) traten in den Diagonalrichtungen mitten über den Hauptaufwölbungswülsten Sprünge auf, wie man sie auch bei raschem Stoß in Form der bekannten Schlagfiguren am Steinsalz erhält. Nach Versuchen bei höheren Wärmegraden war auf den Aufwölbungsarealen eine feine Linienstruktur sichtbar, die einem Sprungsystem entspricht (Fig. 4).

Versuche mit Silberhalogeniden. Außer Steinsalz wurde zunächst noch Jodsilber in der gleichen Art behandelt, da es wegen seines Umwandlungspunktes und wegen seiner großen Plastizität im vorliegenden Falle von besonderem Interesse war. Ferner wurde zum Vergleich Bromsilber untersucht. Zufolge des Mangels größerer Kristalle dieser Substanzen benutzten wir aus Pulver gepreßte Pastillen. Versuche beim Steinsalz hatten bereits gezeigt, daß Einkristalle und Pastillen gut übereinstimmende Werte ergaben.

Es wurde gefunden, daß auch bei Jodsilber und Bromsilber die nämliche Gesetzmäßigkeit gilt wie bei Steinsalz. α- und β-Jodsilber verhalten sich natürlich wie zwei verschiedene Salze, d. h. die Konstanten der Gleichung (6) erfahren im Umwandlungspunkt einen Sprung. Nur c_3 und b bleiben im wesentlichen unverändert. Die betreffenden Werte sind in

Tabelle 2.

	a	b	c_1	c_2	c_3
Na Cl	1,8	$5{,}13 \cdot 10^{-3}$	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	$5{,}6 \cdot 10^{-6}$
Ag Br . . .	$1{,}0 \cdot 10^{4}$	$6{,}6 \cdot 10^{-3}$	$4{,}9 \cdot 10^{-4}$	$4{,}1 \cdot 10^{-7}$	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$
β-Ag J . . .	$8 \cdot 10^{2}$	$9{,}3 \cdot 10^{-3}$	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$	$3{,}0 \cdot 10^{-7}$	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$
α-Ag J . . .	$1{,}6 \cdot 10^{-1}$	$9{,}6 \cdot 10^{-3}$	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$	$4{,}1 \cdot 10^{-6}$	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 3.

T	t	r gem.	r ber.	T	t	r gem.	r ber.
			Bromsilber				
293	15	33,2	33,4	569	15	103,7	98,9
398	15	47,2	46,6	571	1800	147,4	128,3
473	15	63,0	62,7	652	600	184,5	195,0
477	4000	79,7	85,2	652	1200	204,4	202,8
480	1800	87,7	80,2	652	1800	208,7	206,4
483	600	79,4	78,3	672	15	166,2	177,5
547	600	117,7	111,9				
			β-Jodsilber				
294	15	30,5	28,7	381	15	37,7	44,1
294	600	33,0	33,2	411	15	52,5	52,7
325	15	27,6	33,0	416	600	65,1	68,6
351	15	33,7	37,4				
			α-Jodsilber				
433	15	98,2	99,1	473	15	102,4	109,7
440	15	95,4	100,7	494	600	195	193,0
440	3600	176,9	168,6	516	15	139	123,6
441	315	122,1	139,0	573	15	162,7	148,6
441	600	121	147,1	615	15	169,2	174,4
442	1200	127,6	156,5	691	15	250	248,4
446	600	147,4	148,7				

Tabelle 2 zusammengestellt. Tabelle 3 gibt die gemessenen Radien in Vergleich mit den berechneten wieder.

Es zeigt sich innerhalb der Fehlergrenzen, die gegenüber denen beim Steinsalz allerdings größer waren, Übereinstimmung. In Fig. 5 und 6 werden die Isothermendiagramme für Bromsilber und Jodsilber dargeboten.

Zusammenfassung. Der Radius r des Eindrucks, welcher von einem aufgepreßten Stahlkegel in Kristallen bzw. Pulverpastillen von Steinsalz, Brom- und Jodsilber erzeugt wird, hängt linear vom Logarithmus der Preßdauer ab. Der Differentialquotient $dr/d(\lg t)$ ist proportional e^{bT}, wobei b eine Materialkonstante ist. Um eine allgemeine Formel für den Eindrucksradius in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur aufzustellen, muß man fünf Materialkonstanten verwenden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Deutschen Kalisyndikat danken wir für die gütige Unterstützung der vorliegenden Studie, gleicherweise sagen wir dem Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Freiburg, Herrn Prof. Dr. G. v. Hevesy für sein Interesse an der Arbeit herzlichen Dank.

Freiburg i. Br., Mineralog. u. Physikal.-Chem. Institut, Mai 1930.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichs-Universität in Utrecht.)

Über das Intensitätsverhältnis der Resonanz- und Interkombinationslinie von Ca.

Von **W. Bleeker** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. Juni 1930.)

Das Intensitätsverhältnis der Resonanz- und Interkombinationslinie von Ca wird bestimmt; zur Eliminierung der Selbstabsorption werden Stromstärke und Salzkonzentration variiert.

Im Herbst 1929 wurden auf Vorschlag von Prof. Dr. L. S. Ornstein Messungen über das Intensitätsverhältnis der Resonanzlinie und ersten Interkombinationslinie in dem Spektrum der Erdalkalien geplant.

Wegen äußerer Umstände mußte diese Arbeit zeitlich unterbrochen werden.

Vielleicht ist es aber für die Theorie wichtig, die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse jetzt schon zu publizieren.

Die Messungen beschränkten sich auf das Ca-Spektrum. Hier wurde das Verhältnis der Intensitäten der Resonanzlinie $1\,^1S - 2\,^1P$ (R 4227 Å) und der Interkombinationslinie $1\,^1S - 2\,^3P_2$ (R 6573 Å) gemessen in Abhängigkeit von Stromstärke und Konzentration.

Die Lichtquelle war ein einfacher Kohlebogen, dessen unterer Stab mit einer Mischung von $CaCl_2$ und KCl (bei den verschiedenen Aufnahmen im wechselnden Verhältnis) gefüllt war.

Wir benutzten als Spektralapparat einen kleinen Fuessspektrographen. Die Intensitätsmarken wurden mittels eines Stufenfilters von Zeiss angebracht.

Wegen des großen Unterschiedes in den Intensitäten der beiden Linien wurde bei den Aufnahmen die obere Hälfte des Spaltes von einem photographischen Abschwächer überdeckt, der für die Wellenlänge 4227 Å geeicht war. Die starke Resonanzlinie wurde im abgeschwächten Spektrum gemessen, die schwache Interkombinationslinie im ungeschwächten Spektrum.

Die Auswertung der Platten geschah in der im Utrechter Laboratorium gebräuchlichen Weise, wobei wegen der geringen Intensität der Interkombinationslinie mit großer Sorgfalt die Intensität des kontinuierlichen Untergrundes bestimmt wurde.

Die Ergebnisse der Messungen sind folgende:

Stromstärke Amp.	Verhältnis Resonanz zu Interkombinationslinie
Bei einer Konzentration von 1 : 15 (1 Teil $CaCl_2$, 15 Teile KCl).	
4,6	17
3,5	26
2,8	30
1,0	39
Bei einer Konzentration von 1 : 25.	
5,0	19
4,0	27
3,2	36
2,0	39
1,0	40,5
Bei einer Konzentration von 1 : 50.	
4,9	35,5
3,9	40
2,6	40,5
1,0	41

In Fig. 1 sind die Resultate graphisch dargestellt.

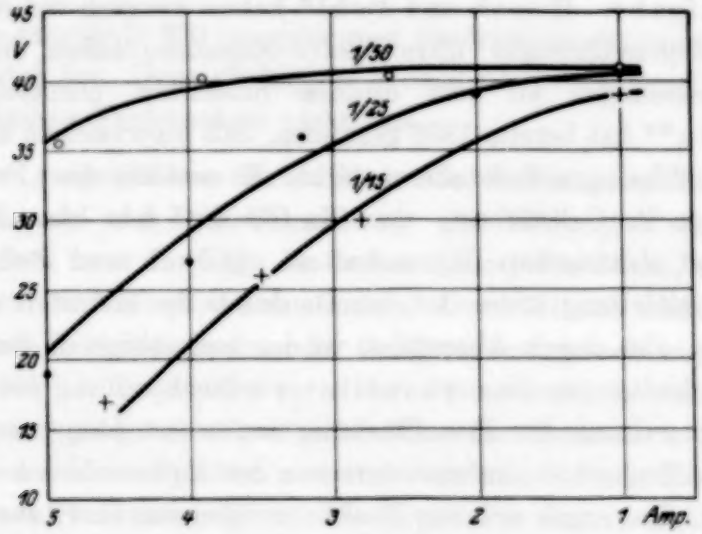


Fig. 1.

Selbstverständlich sind die Resultate bei größerer Konzentration und Stromstärke stark beeinflußt von der großen Selbstabsorption der Resonanzlinie.

Es ergibt sich also, daß bei großer Verdünnung und kleiner Stromstärke das Intensitätsverhältnis sich dem Wert 41 : 1 annähert.

Ich möchte Herrn Prof. Ornstein für seine Anregung und Herrn von Lingen für seine Hilfe ergebenst danken.

Über die Verfärbung der Alkalihalogenidkristalle durch ultraviolettes Licht.

Von **Alexander Smakula** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1930.)

Die Arbeit enthält außer der am Schluß in Sperrdruck gegebenen Zusammenfassung noch die Absorptionsspektra der Fremdfärbung erster Art der Substanzen: LiF, RbBr und KJ. Ferner bringt Fig. 2 Absolutwerte der Absorptionskonstante $\varkappa$ im langwelligen Ausläufer der ersten ultravioletten Absorptionsbande für Kristalle von RbCl, RbBr, KBr und KJ bei Zimmertemperatur und für KBr auch bei — 183°.

§ 1. Aufgabe. Hilsch und Pohl* haben kürzlich für die Mehrzahl der Alkalihalogenidkristalle ultraviolette Eigenfrequenzen durch direkte Absorptionsmessungen an sehr dünnen Schichten ermitteln können. E. Goldstein** hat bereits 1896 gefunden, daß kurzwelliges ultraviolettes Licht die Alkalihalogenidkristalle verfärbt. Es entsteht die „Fremdfärbung erster Art" (z. B. Gelbfärbung von Na Cl) mit sehr charakteristischen optischen und elektrischen Eigenschaften. Hilsch und Pohl betonten, daß die Fremdfärbung erster Art bereits durch die kleinsten absorbierten Lichtquanten, also durch Absorption in der langwelligsten Bande erzeugt wird. Doch hielten sie eine quantitative Nachprüfung für notwendig. Denn die Entstehung der Fremdfärbung erster Art hängt stark von der Kristallbeschaffenheit ab, insbesondere von der Anwesenheit fremder Ionen im Gitterbau. Das ergab sich aus Beobachtungen von Goldstein***, von Jahoda**** und aus ausführlichen Messungen von mir†. Bei dieser Sachlage war es durchaus zweifelhaft, ob jeder Elementarprozeß in der lang-

---

* H. Hilsch und H. W. Pohl, ZS. f. Phys. **59**, 812, 1930.

** E. Goldstein, ZS. f. Instr.-Kunde **16**, 211, 1896 (in einem Tätigkeitsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt).

*** E. Goldstein, Berl. Ber. 1901, S. 222.

**** E. Jahoda, Wiener Ber. (2a) **135**, 675, 1926.

† A. Smakula, Göttinger Nachr. 1929, S. 110.

welligen Bande des Kristalls ein „Verfärbungszentrum" erzeugt. Es müßte vielmehr die Zahl der absorbierten Lichtquanten mit der Zahl der gebildeten Verfärbungszentren verglichen werden. Das ist die Aufgabe dieser Arbeit. Ihre Lösung setzt eine Methode voraus, mit der man die Zahl der Verfärbungszentren bestimmen kann: Eine solche Methode habe ich in meiner letzten Arbeit* eingehend erprobt: Es ist die Berechnung der Zahl der Verfärbungszentren aus der Absorptionskonstanten und der Halbwertsbreite ihrer glockenförmigen Absorptionskurve. Chemische Methoden kamen nicht in Frage, denn die Zahl der gebildeten Verfärbungszentren war für einen quantitativen chemischen Nachweis viel zu gering.

§ 2. Gang der Untersuchung. Für die Verfärbung durch ultraviolettes Licht kamen von allen Alkalihalogeniden zunächst nur vier in Frage, denn die Kristalle mußten bei den verfügbaren Hilfsmitteln gleichzeitig drei verschiedenen Bedingungen genügen:

1. Unempfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit.

2. Merkliche Absorption in dem noch in Luft zugänglichen Spektralbereich.

3. Ein unterhalb 800 mμ gelegenes Absorptionsmaximum ihrer Fremdfärbung erster Art. Denn für längere Wellen reichte die Empfindlichkeit des lichtelektrischen Photometers nicht aus.

Die so ausgewählten Kristalle waren Kaliumbromid, Kaliumjodid, Rubidiumbromid und Rubidiumchlorid. Die Messungen von Hilsch und Pohl** geben zwar die Lage der ersten Absorptionsbande, nicht aber den Absolutwert der Absorptionskonstanten. Denn Hilsch und Pohl konnten die benutzten Schichtdicken nur der Größenordnung nach angeben. Infolgedessen mußte ich die Absolutwerte der Absorptionskonstanten in dem für die Verfärbung geeigneten Spektralbereich selbst bestimmen. Ich habe diese Messungen an Kristallplatten zwischen 0,2 und 3,3 mm Dicke in der oft beschriebenen Weise ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengestellt.

Der für die Verfärbung ausgewählte und aus Spalte 2 in Tabelle 1 und 2 ersichtliche Spektralbereich wird zunächst Befremden erregen. Er umfaßt bei allen vier Kristallen nur den langwelligen Ausläufer der ersten Absorptionsbande. Die Beschränkung auf diesen Wellenlängenbereich ist jedoch eine wesentliche Vorbedingung für das Gelingen der Versuche.

* A. Smakula, ZS. f. Phys. **59**, 603, 1930.
** l. c.

Die Verfärbung steigt, wie altbekannt, nur im Anfang proportional der absorbierten Lichtenergie. Späterhin nähert sie sich rasch einem Sättigungswert. Bei wachsender Konzentration der Verfärbungszentren kommt es zu spontaner Rückbildung der Zentren. Infolgedessen ist die Konzentration der Verfärbungszentren möglichst niedrig zu halten. Doch darf dabei der Absolutwert der Absorption nicht unter 3% herabsinken. Sonst reicht die Meßgenauigkeit des lichtelektrischen Photometers nicht aus. So hat man bei der optischen Bestimmung der Zentrenzahl aus Absorptions-

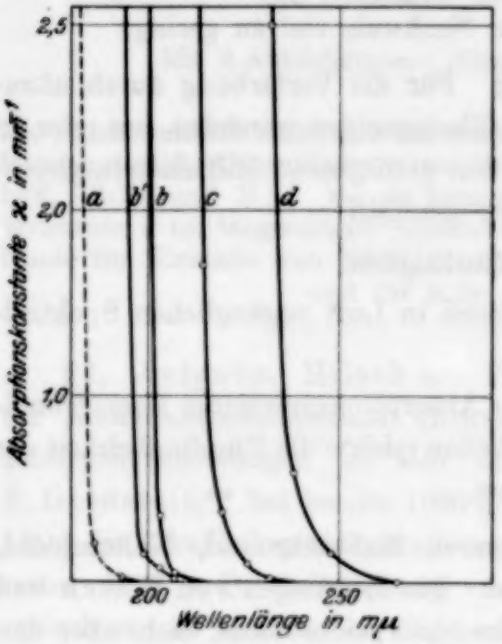


Fig. 1.

Das langwellige Ende des Absorptionsspektrums von

Rb Cl	bei	Zimmertemperatur,	Kurve *a*
K Br	„	− 183° „	„ *b'*
K Br	„	Zimmertemperatur,	„ *b*
Rb Br	„	„ „	„ *c*
K J	„	„ „	„ *d*

Der steile Anstieg der drei links befindlichen Kurven beruht auf nicht eingezeichneten Meßpunkten oberhalb von $x = 2{,}5\ \mathrm{mm}^{-1}$ (vgl. Spalte 2 in Tabelle 1 und 2).

konstante und Halbwertsbreite ein Kompromiß zu schließen. Man muß Spektralgebiete starker Lichtabsorption und daher kleiner Lichteindringungstiefe vermeiden.

In Richtung längerer Wellen läuft die Absorption der Kristalle asymptotisch aus. Im Grundsatz fallen dort die eben genannten Schwierigkeiten fort, falls man nicht sehr lange Einstrahlungszeiten des verfärbenden Lichtes scheut. Aber neben dieser experimentellen Unbequemlichkeit droht hier eine andere Fehlerquelle, nämlich Fehlabsorption durch spurenweise Verunreinigungen. Aus diesem Grunde habe ich keine Wellenlängen benutzt, für die in den Kristallen die Absorptionskonstante kleiner als 0,2 mm^{-1} war.

Für zwei der benutzten Kristalle war die Halbwertsbreite der Absorptionskurve der Fremdfärbung erster Art noch nicht ausreichend be-

kannt. Denn in der Dissertation von Ottmer* sind die Absorptionsspektra in Richtung kürzerer Wellen nur ein Stück über das Absorptionsmaximum hinaus verfolgt worden und Rubidiumbromid fehlt gänzlich in der von Ottmer gegebenen Zusammenstellung. Ich habe daher diese Lücke ausgefüllt und bringe in Fig. 2 die Absorptionsspektra für die Fremdfärbung erster Art in Kaliumjodid und Rubidiumbromid. Die Kristallplatten waren für diese Messungen nach dem Vorgange Goldsteins mit Kathoden-

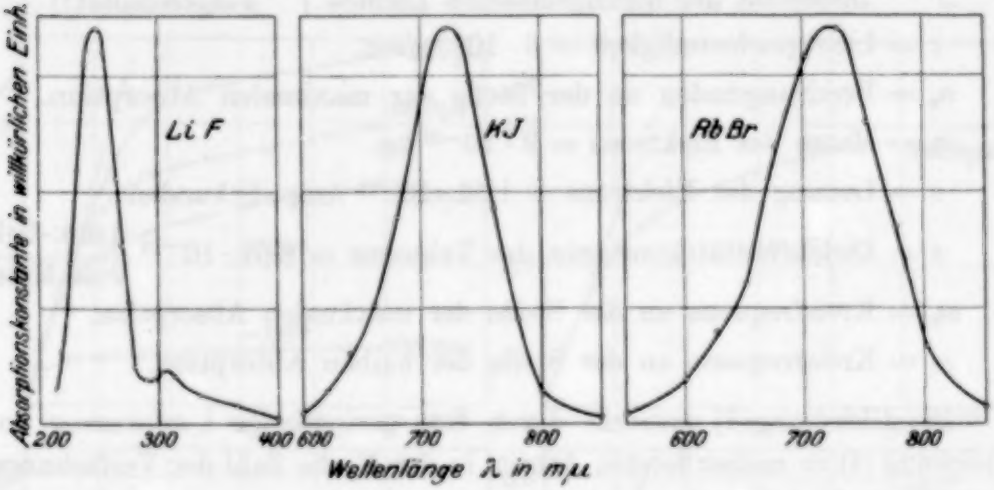


Fig. 2. Die Absorptionsspektra der Fremdfärbung erster Art von LiF, KJ und RbBr.

strahlen angefärbt worden. Denn auf diese Weise hergestellte Fremdfärbung erster Art ist zeitlich beständiger und gegen Meßlicht unempfindlicher**.

Außer den für diese Arbeit benutzten Kristallen bringt die Fig. 2 noch die Fremdfärbung erster Art für Lithiumfluorid. Diese Messung ist von Dr. Hilsch an neuerdings gereinigtem Lithiumfluorid ausgeführt worden. Sie zeigt das von Ottmer beobachtete zweite bei etwa 310 mμ gelegene Maximum erheblich niedriger als früher in den Messungen von Ottmer. Wir möchten jetzt das von Ottmer beobachtete zweite Maximum einer Verunreinigung des Lithiumfluorids zuschreiben, deren restlose Beseitigung auch jetzt noch nicht geglückt ist.

---

* R. Ottmer, ZS. f. Phys. **46**, 798, 1928.

** Bei der oberflächlichen Anfärbung durch Kathodenstrahlen entweicht ein Teil des Halogens. Man nähert sich also bereits den Verhältnissen, die bei der additiven Färbung der Alkalihalogenide durch Eindiffundieren von Alkalimetalldampf vorliegen. Man vgl. Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **37**, 881, 1926.

§ 3. Die Zahl N der gebildeten Verfärbungszentren wurde mit Hilfe der Gleichung (1) berechnet.

$$N = \lg_{\text{nat}} \frac{J_0}{J} \frac{F \cdot 9 \cdot c \cdot n_0 m \varepsilon}{(n_0^2+2)^2 e^2} \sqrt{\frac{(\omega_0-\omega)^2 (3\omega_0-\omega)^2}{(2\omega_0-\omega)(3\omega-2\omega_0)}}. \quad (1)$$

N = Zahl der Verfärbungszentren.

F = Verfärbungsfläche in Quadratmetern.

$\frac{J_0}{J} = \frac{\text{Intensität des auffallenden Lichtes}}{\text{Intensität des durchgelassenen Lichtes}}$ (Reflexionsverluste ausgeschaltet!)

c = Lichtgeschwindigkeit $= 3 \cdot 10^8$ m/sec.

n_0 = Brechungsindex an der Stelle der maximalen Absorption.

m = Masse des Elektrons $= 9 \cdot 10^{-31}$ kg.

e = Ladung des Elektrons $= 1{,}59 \cdot 10^{-19}$ Amp.-Sekunden.

ε = Dielektrizitätskonstante des Vakuums $= 8{,}84 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Amp.-Sek.}}{\text{Volt} \cdot \text{Meter}}$

ω_0 = Kreisfrequenz an der Stelle der maximalen Absorption.

ω = Kreisfrequenz an der Stelle der halben Absorption.

Die Gleichung (1) entsteht durch eine geringfügige Umformung von Gleichung (4) in meiner letzten Arbeit, in der N_0 die Zahl der Verfärbungszentren pro Kubikzentimeter bedeutete.

Ich habe gesetzt für:

$\varkappa d = \log \text{nat } J_0/J.$

$\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0, \quad \lambda = 2\pi c/\omega.$

$\mu = \omega_0 - \omega.$

Die für die numerische Rechnung noch erforderlichen Zahlenwerte sind:

	n_0	ω_0	ω
Rb Cl	1,49	$31{,}0 \cdot 10^{14}$	$28{,}8 \cdot 10^{14}$
Rb Br	1,55	26,2	24,2
K Br	1,56	30,0	27,2
K Br bei -186^0	1,56	30,8	29,1
K J	1,65	26,2	24,6

§ 4. Die Verfärbung der Kristalle erfolgte mit Lichtintensitäten von $30 \cdot 10^{-7}$ Watt/cm^2. Es wurden Funkenstrecken aus Cadmium, Zink und Aluminium benutzt. Sie wurden mit Wechselstrom von 50 Perioden aus einer Kapazität von 0,06 mF gespeist*. Das Funkenlicht wurde mit einem

* Leihgabe der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

einfachen Monochromator (Quarzprisma, Linsenöffnung $d:f = \frac{1}{4}$) zerlegt. Die zur Energiemessung dienende Thermosäule war an die Gesamtstrahlung einer Hefnerkerze angeschlossen worden. (1 Skalenteil $= 2{,}32 \cdot 10^{-7}$ Watt.) Die Fläche der Thermosäule betrug 4,0 mm². Die Energiemessungen wurden vor und nach jeder einzelnen Verfärbung ausgeführt. Die Abweichung dieser Zahlen erreicht nur gelegentlich 10%. Die bestrahlte Fläche wurde vor jeder Einzelmessung auf 6 bzw. 8 mm² Größe eingestellt. (Fluoreszenzschirm mit mm²-Einteilung.) Die Kristalle wurden

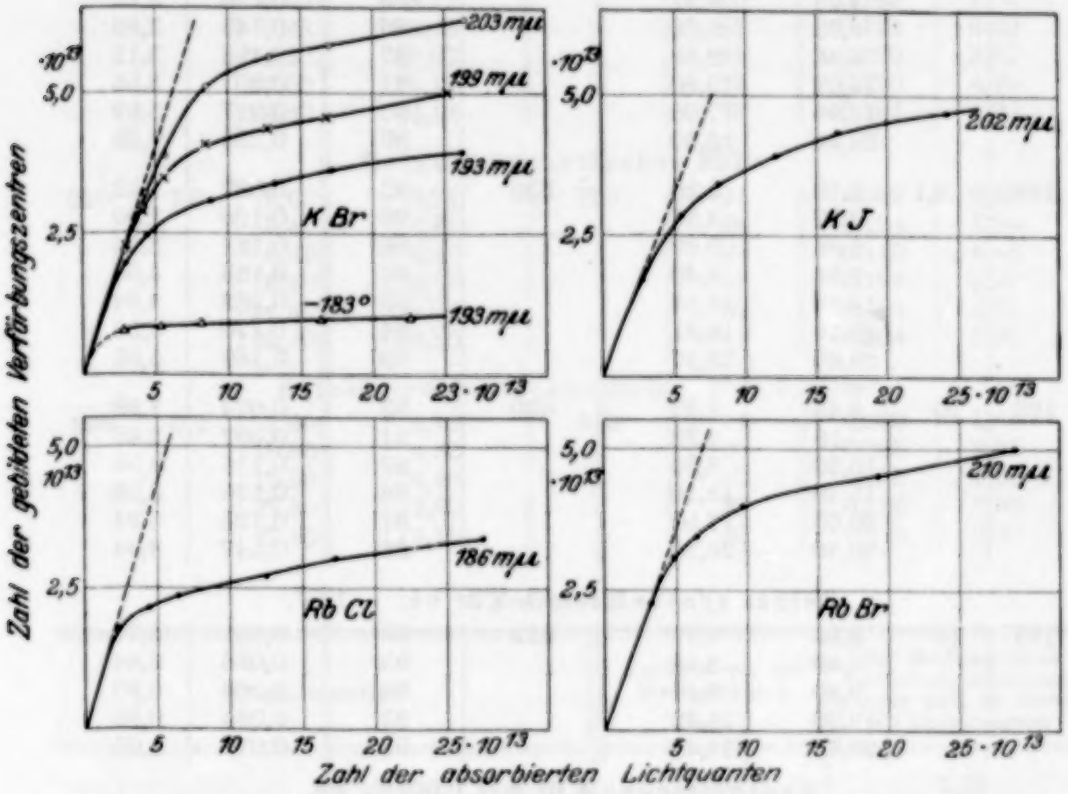


Fig. 3. Die Ausbeute bei der photochemischen Zersetzung einiger Alkalihalogenidkristalle.

vor jedem einzelnen Meßpunkt in Tageslicht vollständig entfärbt. Die in Fig. 3 zusammengestellten Meßpunkte wurden meistens in beliebiger Reihenfolge beobachtet. Der verfärbte Kristall wurde sorgfältig vor Zimmerlicht geschützt, die Absorption seiner Verfärbungsbande mit ganz schwachem Meßlicht ermittelt. Infolgedessen trat eine Entfärbung des Kristalls durch das Meßlicht nur bei einer Häufung der Beobachtungen ein.

Die zur Untersuchung benutzten Kristalle waren Spaltstücke mit sauber polierten Oberflächen. Die Bestrahlungszeiten wurden bis zu 90 Sekunden ausgedehnt.

Tabelle 1.

1 Verfärbt mit der Wellenlänge λ mμ	2 Deren Absorptionskonstante $\varkappa$ betrug mm^{-1}	3 Auf 0,06 cm^2 Fläche aufgestrahlte Lichtquanten	4 Absorbierte Lichtquanten	5 Die entstandene Fremdfärbung I. Art: hatte ihr Absorptionsmaximum bei mμ	5 und schwächte das Meßlicht auf %	6 log nat $\frac{J_0}{J}$	7 Daraus folgt als Zahl der gebildeten Zentren
Reines synthetisches KBr.							
203	0,36	$3{,}61 \cdot 10^{13}$	$2{,}84 \cdot 10^{13}$	630	92	0,083	$2{,}22 \cdot 10^{13}$
		4,74	4,27		88	0,120	3,22
		6,32	5,69		86	0,145	3,89
		9,48	8,53		82	0,192	5,12
		14,22	12,80		81	0,207	5,55
		18,96	17,06		80	0,217	5,82
		28,44	25,60		80	0,236	6,33
199	4,1	3,18	2,80	630	92	0,087	2,33
		4,77	4,20		90	0,108	2,90
		6,36	5,60		88	0,132	3,54
		9,54	8,40		86	0,153	4,08
		14,30	12,58		85	0,162	4,34
		19,10	16,81		84	0,170	4,56
		28,60	25,17		83	0,189	5,06
193	10	3,43	2,92	630	93	0,074	1,98
		5,15	4,38		91	0,092	2,46
		10,30	8,80		89	0,115	3,08
		15,40	13,10		88	0,126	3,38
		20,60	17,50		87	0,136	3,64
		30,80	26,20		86	0,147	3,94
Reines synthetisches KBr bei -186^0.							
193	10	3,20	2,72	612	96	0,051	0,77
		6,40	5,44		95	0,056	0,84
		9,60	8,16		94	0,060	0,90
		19,20	16,32		93	0,064	0,96
		28,80	24,48		93	0,070	1,05
Synthetisches KBr mit 0,003 % Pb.							
203	0,52	3,27	2,94	630	92	0,083	2,23
		6,54	5,89		86	0,142	3,81
		9,81	8,83		84	0,180	4,83
		19,62	17,66		80	0,222	5,95
		29,40	26,50		76	0,242	6,50
199	6,1	3,30	2,90	630	92	0,087	2,32
		6,60	5,81		89	0,115	3,08
		9,90	8,71		86	0,150	4,02
		19,80	17,42		84	0,170	4,55
		29,70	26,14		82	0,188	5,04
193	10	3,20	2,72	630	93	0,081	2,17
		4,80	4,08		91	0,098	2,63
		9,60	8,16		89	0,110	2,95
		19,20	16,32		86	0,137	3,68
		28,80	24,48		84	0,155	4,16

Tabelle 2.

1 Verfärbt mit der Wellenlänge λ mμ	2 Deren Absorptionskonstante $\varkappa$ betrug mm^{-1}	3 Auf 0,08 cm² Fläche aufgestrahlte Lichtquanten	4 Absorbierte Lichtquanten	5 Die entstandene Fremdfärbung I. Art: hatte ihr Absorptionsmaximum bei λ mμ	5 und schwächte das Meßlicht auf %	6 log nat $\frac{J_0}{J}$	7 Daraus folgt als Zahl der gebildeten Zentren
Reines synthetisches KJ.							
232	2,5	$3{,}61 \cdot 10^{13}$	$2{,}69 \cdot 10^{13}$	720	91	0,097	$1{,}71 \cdot 10^{13}$
		6,32	5,37		85	0,163	2,86
		9,48	8,08		82	0,193	3,40
		14,20	12,07		81	0,220	3,87
		19,00	16,15		78	0,250	4,40
		28,40	24,14		78	0,267	4,70
Reines synthetisches RbBr.							
210	7,0	3,60	3,21	720	91	0,092	2,25
		5,40	4,81		88	0,124	3,04
		7,20	6,41		87	0,140	3,43
		10,80	9,70		85	0,162	3,97
		21,60	19,20		82	0,184	4,51
		32,40	28,80		81	0,204	5,00
Reines synthetisches RbCl. $F = 0{,}06$ cm².							
186	0,2	5,30	2,10	610	91	0,088	1,88
		10,60	4,30		90	0,095	2,03
		15,90	6,40		89	0,105	2,26
		31,80	12,80		88	0,120	2,56
		47,70	19,10		87	0,135	3,02

Tabelle 3.

Kristallmaterial	Verfärbt mit der Wellenlänge λ mμ	Zur Bildung eines Verfärbungszentrums braucht man im Grenzfall Lichtquanten
Reines synthetisches KBr	203	1,28
	199	1,20
	193	1,47
Synthetisches KBr mit 0,003% Pb	203	1,32
	199	1,25
	193	1,25
Reines synthetisches KJ	232	1,57
Reines synthetisches RbBr	210	1,43
Reines synthetisches RbCl	186	1,12

§ 5. Die Messungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Sie zeigen ausnahmslos keinen linearen Anstieg der Verfärbung (Zentrenzahl, Spalte 7) mit der Zahl der absorbierten Quanten (Spalte 4). Doch kann man in allen Fällen mit ausreichender Sicherheit graphisch den linearen Anstieg im Gebiet kleiner Verfärbung extrapolieren. Für diesen

Zweck sind die wichtigsten Meßreihen in Fig. 3 graphisch dargestellt. In allen vier Einzelbildern ist die durch den Nullpunkt und den ersten Meßpunkt gehende Tangente gestrichelt eingezeichnet. Aus der Neigung dieser Tangente ist dann die Tabelle 3 zusammengestellt worden. Sie enthält ein sehr einfaches Ergebnis: Bei allen vier untersuchten Kristallen werden für die Bildung eines Verfärbungszentrums 1,1 bis 1,6 Lichtquanten benötigt, solange man sich auf den Grenzfall kleiner Verfärbungen beschränkt. Das Ergebnis ist unabhängig von der zur Verfärbung benutzten Wellenlänge und der erzielbaren, in weiten Grenzen variierten Sättigungswerten. Die der Tabelle 3 entnommenen Zahlen sind auf die erste Dezimale abgerundet, denn auch diese Dezimale kann bei einer sehr ungünstigen Häufung aller Beobachtungsfehler bis 3 Einheiten unsicher sein. So halte ich beispielsweise die Abweichung zwischen den drei Zahlen für reines KBr bei verschiedenen Wellenlängen nicht für reell.

Innerhalb dieser Fehlergrenzen kommen wir jedoch zu einem sehr einfachen Ergebnis: Die nach der klassischen Dispersionstheorie optisch ermittelte Zahl der Verfärbungszentren stimmt mit der Zahl der zur Verfärbung benutzten Lichtquanten bis auf einen zwischen 1 und 1,6 gelegenen Faktor überein. Dies Ergebnis ist unabhängig von der zur Verfärbung benutzten Wellenlänge und den erzielbaren, in weiten Grenzen variierten Sättigungswerten. Die in § 1 gestellte Frage erhält also eine recht einfache Antwort:

In der ersten ultravioletten Absorptionsbande der Alkalihalogenide führt die Absorption jedes einzelnen Lichtquants zur photochemischen Abscheidung eines Verfärbungszentrums. (Neutrales Alkaliatom in irgendeiner losen Bindung an das Gitter.) Doch wird einer Häufung dieser Verfärbungszentren durch Rückbildung eine von den individuellen Kristalleigenschaften (Temperatur, Fremdionengehalt und andere Gitterfehler) bestimmte Grenze gesetzt.

Die Zusammenfassung findet sich in dem vorstehenden, gesperrt gedruckten Satz.

Herrn Prof. Pohl danke ich herzlich für die Anregung und Unterstützung dieser Arbeit.

Göttingen, Erstes Phys. Institut der Universität, April 1930.

Wellenmechanische Berechnung der Gitterenergie und der Gitterkonstante des Lithiumhydrids.

Von Egil A. Hylleraas in Oslo.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Juni 1930.)

Es wird das Vielelektronenproblem des Lithiumhydridgitters auf rein atomtheoretischer Grundlage unter Berücksichtigung der richtigen Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktion behandelt. Es ergeben sich folgende Werte der Gitterenergie und der Gitterkonstante: $U = 219$ kcal/Mol, $a = 4{,}42$ Å, gegen die empirischen Werte $U = (217 \pm 7)$ kcal/Mol, $a = 4{,}10$ Å. Es sind dabei keine verfügbaren Hilfsgrößen in den Rechnungen benutzt.

Einleitung. Unter allen polaren Kristallen zeichnet sich das Lithiumhydrid als der prinzipiell einfachste aus, denn die Ionen bestehen ja aus Zweielektronenkonfigurationen im Grundzustand, die man nun mit wellenmechanischen Hilfsmitteln gut beherrscht*. Es ist daher zu erwarten, daß ein genaueres theoretisches Studium dieses Kristalls sehr lehrreich sein wird, besonders deshalb, weil man keine andere Annahme braucht, als die Gültigkeit der Schrödingerschen Wellengleichung und daß die Verteilung der Kerne im Gitter gegeben ist.

Durch die Arbeiten von Unsöld** und Brück*** ist der qualitative Charakter der Gitterkräfte weitgehend geklärt. In quantitativer Hinsicht geht die Brücksche Arbeit am weitesten und behandelt eine ganze Gruppe von binären Kristallen vom Steinsalztypus. Um die Richtlinien der folgenden Untersuchung klarer zu machen, sei es mir erlaubt, auf einige schwache Punkte dieser letzten Arbeit aufmerksam zu machen, ohne daß dies als eine Unterschätzung der im ganzen sehr schönen und bedeutenden Arbeit aufgefaßt werden darf.

1. Das Zusatzpotential zwischen benachbarten Anionen ist nicht gegenüber dem Zusatzpotential zwischen benachbarten ungleichen Ionen zu vernachlässigen, trotz des größeren Abstandes.

2. Die Berechnung der Gitterenergie als die potentielle Energie von statischen Ladungsverteilungen in den Ionen entspricht dem Falle, daß man die Eigenfunktion des Problems als Produkt der Eigenfunktionen der einzelnen Ionen ansetzt. Diese Funktion hat aber nicht die richtige Symmetrie und man verliert dabei die „Austauschglieder". Diese Austausch-

---

* E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929; **60**, 624, 1930; Naturwissensch. **17**, 982, 1929; H. Bethe, ZS. f. Phys. **57**, 815, 1929.

** A. Unsöld, ZS. f. Phys. **43**, 563, 1927; Naturwissensch. **15**, 33, 1927.

*** H. Brück, ZS. f. Phys. **51**, 707, 1928.

glieder sind aber, auch bei verhältnismäßig kleinen Kationen, von derselben Größenordnung wie die gewöhnlichen Zusatzglieder und also nicht zu vernachlässigen.

3. Die empirische Bestimmung der „effektiven Kernladungen" der Anionen mit Hilfe der Gitterdimensionen, die den Rechnungen einen halbempirischen Charakter verleiht, ist geeignet, die eventuell noch vorhandenen Mängel der Theorie zu verdunkeln. Den überwiegenden Teil der Gitterenergie liefert ja die potentielle Energie der Ionenladungen. Daher werden alle Theorien, die mit Hilfe einer verfügbaren Hilfsgröße die Gitterdimensionen sogleich korrigieren, auch keine sehr wesentlich verschiedenen Werte der Gesamtenergie geben.

Bezüglich des Punktes 1 kann man sich leicht an Hand des Beispiels von LiH folgendermaßen überzeugen: Berechnet man die Zusatzkräfte nach den einfachen statischen Modellen und summiert diese auch über die gleichwertigen Anionen, so stürzt das Gitter jedenfalls auf äußerst kleine Dimensionen zusammen. Dies wird später ausführlicher gezeigt. Diese Katastrophe wird aber von den in Punkt 2 erwähnten Austauschgliedern verhindert, denn diese sind zum weitaus größten Teile positiv. Nur weil die beiden Vernachlässigungen 1 und 2 einander teilweise aufheben, ist es möglich, mit einigermaßen „vernünftigen" effektiven Kernladungen (Punkt 3) auszukommen.

In unseren Rechnungen wollen wir die Eigenfunktionen der einzelnen Ionen von vornherein als gegeben ansehen, da sie ja mit Hilfe von Minimumsforderungen für die Gesamtenergie von Zweielektronenproblemen bestimmt werden können. Wir berechnen nun nicht sogleich die gegenseitige Störungsenergie zweier Ionen, sondern wir betrachten das wellenmechanische Problem der Gesamtheit von Elektronen und Kernen im Gitter. Den Ausgangspunkt für die Aufstellung der Eigenfunktion bildet die Produktfunktion der einzelnen Eigenfunktionen der Ionen. Aus dieser und den mit ihr gleichwertigen Funktionen, die durch Vertauschungen der Elektronenkoordinaten entstehen, bildet man eine Linearkombination, die den von dem Paulischen Prinzip geforderten Symmetrieeigenschaften genügen. Mit dieser Eigenfunktion werden dann die Rechnungen durchgeführt.

Die Methode ist mit einer kürzlich von Fock* entwickelten Methode zur Lösung von quantenmechanischen Mehrkörperproblemen nahe verwandt, wenn sie auch ganz unabhängig von dieser entstanden ist. Die Methode

* V. Fock, ZS. f. Phys. **61**, 126, 1930.

von Fock bedeutet eine Erweiterung und Verschärfung der Hartreeschen Methode* (method of selfconsistent field) bezüglich der zu fordernden Symmetrie der Eigenfunktionen. In dieser Hinsicht können wir sagen, daß die hier entwickelte Methode eine ähnliche Erweiterung der Unsöld-Brückschen Theorie der Gitterkräfte bedeutet.

Für die Gitterenergie von LiH, sowie auch für die Gitterenergien der anderen Alkali- und Erdalkalihydride hat Kasarnowsky** in einer kürzlich erschienenen Arbeit jetzt sichere Werte angeben können, da die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms nach den theoretischen Untersuchungen von Bethe und von mir sehr genau bekannt ist.

Allgemeine Theorie der Gitterkräfte bei Ionen mit zwei Elektronen im Grundzustand. Wir betrachten ein System von n festen, in einem Gitter verteilten Kernen und $2n$ Elektronen. Die Kerne bezeichnen wir mit

$$1, 2, \ldots, n,$$

die Kernladungen, die beim LiH entweder 1 oder 3 sind, mit

$$z_1, z_2, \ldots, z_n.$$

Die Elektronen teilen wir in zwei Gruppen, n mit „positivem" und n mit „negativem" Drall, die wir mit

$$e_1, e_2, \ldots, e_n$$

bzw.

$$e_1', e_2', \ldots, e_n'$$

bezeichnen.

Statt $d\tau_{e_1}, d\tau_{e_2}$ usw. nennen wir die Raumelemente im Konfigurationsraum der einzelnen Elektronen

$$d\tau_1, d\tau_2, \ldots, d\tau_n$$

bzw.

$$d\tau_1', d\tau_2', \ldots, d\tau_n'.$$

Wenn wir $a_H/2$ als Längeneinheit und $4\,Rh$ als Energieeinheit wählen***, so lautet die Wellengleichung dieses Mehrelektronenproblems:

$$\Delta\psi + (\lambda - V)\psi = 0, \tag{1}$$

$$\Delta = \Delta_{e_1} + \Delta_{e_1'} + \cdots + \Delta_{e_n} + \Delta_{e_n'}, \tag{1a}$$

$$V = \frac{1}{2}\sum_{i,k}{}' \left\{ \frac{z_i z_k}{r_{ik}} - \frac{z_i}{r_{ie_k}} - \frac{z_i}{r_{ie_k'}} - \frac{z_k}{r_{ke_i}} - \frac{z_k}{r_{ke_i'}} + \frac{1}{r_{e_ie_k}} + \frac{1}{r_{e_i'e_k'}} + \frac{1}{r_{e_ie_k'}} + \frac{1}{r_{e_i'e_k}} \right\} \tag{1b}$$

---

* D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89, 111, 1928.
** J. Kasarnowsky, ZS. f. Phys. **61**, 236, 1930.
*** Vgl. meine schon zitierte Heliumarbeit.

i und k sind beide von 1 bis n zu summieren, und der Strich deutet an, daß bei $\frac{1}{r_{ik}}, \frac{1}{r_{e_i e_k}}, \frac{1}{r_{e_i' e_k'}}$ die Kombination $i = k$ natürlich nicht mitzunehmen ist.

Wenn wir eine Näherungslösung der Gleichung (1) besitzen, können wir einen entsprechenden Näherungswert der Energie nach der Gleichung

$$\lambda = \frac{\int [-\Delta \psi + V \psi] \psi \, d\tau \, d\tau'}{\int \psi^2 \, d\tau \, d\tau'}, \tag{2}$$

$$d\tau = d\tau_1 \, d\tau_2 \ldots d\tau_n, \; d\tau' = d\tau_1' d\tau_2' \ldots d\tau_n', \tag{2a}$$

berechnen.

Wir nehmen an, daß wir die Eigenfunktionen der freien Ionen kennen, und nennen sie

$$\psi_1(e, e'), \; \psi_2(e, e'), \; \ldots, \; \psi_n(e, e').$$

Jede Funktion $\psi_i(e, e')$ hängt von den Koordinaten zweier Elektronen e und e' ab, die von dem Kern i aus zu rechnen sind. Der Index i spielt insofern eine doppelte Rolle, als er auch die Art des Ions bzw. der Eigenfunktion angibt. Eine ausführlichere Schreibweise wäre

$$\psi_i(e, e') = \psi_i(x_{ie}, y_{ie}, z_{ie}, x_{ie'}, y_{ie'}, z_{ie'}),$$

die aber zu schwerfällig ist. Die Funktionen $\psi_i(e, e')$ sind in den beiden Elektronen symmetrisch.

Nach Voraussetzung sollen sie der Differentialgleichung

$$(\Delta_e + \Delta_{e'}) \psi_i(e, e') + \left(\lambda_i - \frac{z_i}{r_{ie}} - \frac{z_i}{r_{ie'}} + \frac{1}{r_{ee'}}\right) \psi_i(e, e') \tag{3}$$

genügen, wobei λ_i die Gesamtenergie des freien Ions bedeutet.

Eine Näherungslösung der Gleichung (1) hat man dann in

$$\psi_0 = \psi_1(e_1, e_1') \, \psi_2(e_2, e_2') \ldots \psi_n(e_n, e_n'). \tag{4}$$

Wollte man diese Funktion in (2) einsetzen, so käme einfach als Störungsenergie die potentielle Energie der vorhandenen elektrostatischen Ladungsverteilungen der einzelnen freien Ionen heraus. So einfach liegt aber die Sache nicht. Wir haben ja vor uns ein hochgradig entartetes Problem, denn gleichwertig mit ψ_0 ist ja jede Funktion, die man aus ψ_0 durch Permutation der Elektronen $e_1, e_2, \ldots, e_n$ oder $e_1', e_2', \ldots, e_n'$ für sich erhält. Dagegen darf man nicht ein Elektron e_i mit einem e_k', $k \neq i$, vertauschen, denn das würde sogleich gegen das Paulische Prinzip verstoßen. Bei einer Zweielektronenkonfiguration im Grundzustand müssen ja die beiden Elektronen entgegengesetzten Drall haben. Es gibt im ganzen $[n!]^2 = \Pi^2(n)$ solche Permutationen und somit auch $\Pi^2(n)$ a priori gleichwertige

Näherungslösungen. Von den möglichen Linearkombinationen dieser Funktionen lassen sich aber $\Pi^2(n)$ linear unabhängige Kombinationen ausscheiden, die man, bei der gegebenen Störung, als die richtigen Eigenfunktionen nullter Näherung ansehen muß. Von diesen wird wieder eine in sämtlichen Elektronen $e_1, e_2, \ldots, e_n$ sowie in sämtlichen Elektronen $e_1', e_2', \ldots, e_n'$ antisymmetrisch sein. Diese Funktion ist die einzige, der nach dem Paulischen Prinzip eine physikalische Realität zukommt. Wir können sie in folgender Form schreiben:

$$\psi = \sum_{i_1, i_2, \ldots, i_n} \begin{vmatrix} \psi_{i_1}(e_1, e_1'), \psi_{i_1}(e_1, e_2'), \ldots, \psi_{i_1}(e_1, e_n') \\ \psi_{i_2}(e_2, e_1'), \psi_{i_2}(e_2, e_2'), \ldots, \psi_{i_2}(e_2, e_n') \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \psi_{i_n}(e_n, e_1'), \psi_{i_n}(e_n, e_2'), \ldots, \psi_{i_n}(e_n, e_n') \end{vmatrix}. \tag{5}$$

Hier bedeuten $i_1, i_2, \ldots, i_n$ eine gewisse Reihenfolge der Zahlen $1, 2, \ldots, n$ und man soll über sämtliche $\Pi(n)$ Permutationen dieser Zahlen summieren. Man überzeugt sich leicht, daß ψ die behaupteten Eigenschaften hat. Vertauscht man zwei e'-Elektronen, so ändert jede Determinante und daher auch ψ ihr Vorzeichen. Vertauscht man dagegen zwei e-Elektronen, so kann man durch Vertauschung zweier Linien dieselbe Form der Funktion erhalten, da die $i_1, \ldots, i_n$ ja nur Summationsbuchstaben sind, nur ist das Vorzeichen durch die Vertauschung geändert. Insbesondere ändert sich die Funktion ψ nicht, wenn man sämtliche Elektronen $e_1, e_2, \ldots, e_n$ der Reihe nach mit $e_1', e_2', \ldots, e_n'$ vertauscht, welches nur indirekt aus (5) hervorgeht.

Es ist an Hand von Beispielen sehr leicht und ganz allgemein auch nicht schwer einzusehen, daß die Funktion, (5) in Gleichung (2) eingesetzt, folgende Vereinfachungen erlaubt:

$$\int \psi^2 \, d\tau \, d\tau' = \Pi^2(n) \int \psi_0 \, \psi \, d\tau \, d\tau', \tag{6}$$

und wegen des symmetrischen Charakters des Operators $-\Delta + V$:

$$\int [-\Delta \psi + V \psi] \, \psi \, d\tau \, d\tau' = \Pi^2(n) \int [-\Delta \psi_0 + V \psi_0] \, \psi \, d\tau \, d\tau'. \tag{6a}$$

Wir erhalten daher statt (2) die Gleichung:

$$\lambda = \frac{\int [-\Delta \psi_0 + V \psi_0] \, \psi \, d\tau \, d\tau'}{\int \psi_0 \, \psi \, d\tau \, d\tau'}. \tag{7}$$

Wegen Gleichung (3) gilt aber, wenn wir $-\Delta + V$ auf ψ_0 anwenden, vgl. (1a) und (1b),

$$-\Delta \psi_0 + V \psi_0 = \sum_i \lambda_i \psi_0 + \tfrac{1}{2} \sum_{i,k}{}' V_{ik} \psi_0, \tag{8}$$

$$V_{ik} = \frac{z_i z_k}{r_{ik}} - \frac{z_i}{r_{i e_k}} - \frac{z_i}{r_{i e_k'}} - \frac{z_k}{r_{k e_i}} - \frac{z_k}{r_{k e_i'}} + \frac{1}{r_{e_i e_k}} + \frac{1}{r_{e_i' e_k'}} + \frac{1}{r_{e_i e_k'}} + \frac{1}{r_{e_i' e_k}}. \tag{8a}$$

Der Strich am Summationszeichen bedeutet hier im Gegensatz zu (1b), daß die Kombination $i = k$ überhaupt nicht mitzunehmen ist. Tragen wir dies in (7) ein und ziehen von λ die Energie der freien Ionen ab, so erhalten wir die Gitterenergie:

$$U = \lambda - \sum_i \lambda_i = \tfrac{1}{2} \sum_{i,k}{}' \frac{\int V_{ik}\, \psi_0\, \psi\, d\tau\, d\tau'}{\int \psi\, \psi_0\, d\tau\, d\tau'} . \tag{9}$$

Wir führen nun weiter den elektrostatischen Teil der Gitterenergie ein:

$$U_0 = \tfrac{1}{2} \sum_{i,k}{}' \frac{(z_i - 2)\,(z_k - 2)}{r_{ik}}, \tag{10}$$

d. h. die potentielle Energie der als punktförmig gedachten Ionenladungen. Bemerken wir weiter, daß es keinen Unterschied macht, wenn wir in (8a) $\frac{1}{r_{i\,e_k'}}, \frac{1}{r_{k\,e_i'}}, \frac{1}{r_{e_i'\,e_k}}$ der Reihe nach durch $\frac{1}{r_{i\,e_k}}, \frac{1}{r_{k\,e_i}}, \frac{1}{r_{e_i\,e_k'}}$ ersetzen — denn $\psi\,\psi_0$ ändert sich ja nicht, wenn sämtliche Elektronen $e_1, e_2, \ldots, e_n$ mit $e_1', e_2', \ldots, e_n'$ vertauscht werden —, so können wir auch statt (9) schreiben:

$$U = U_0 + \sum_{i,k}{}' \{U_{ik}^{(1)} - U_{ik}^{(2)} - U_{ik}^{(3)}\}, \tag{11}$$

$$U_{ik}^{(1)} = \frac{\int V_{ik}^{(1)}\, \psi_0\, \psi\, d\tau\, d\tau'}{\int \psi_0\, \psi\, d\tau\, d\tau'},\ V_{ik}^{(1)} = (z_i - 1)\left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{i\,e_k}}\right) + (z_k - 1)\left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{k\,e_i}}\right), \tag{11a}$$

$$U_{ik}^{(2)} = \frac{\int V_{ik}^{(2)}\, \psi_0\, \psi\, d\tau\, d\tau'}{\int \psi_0\, \psi\, d\tau\, d\tau'},\ V_{ik}^{(2)} = \left(\frac{1}{r_{k\,e_i}} - \frac{1}{r_{e_i\,e_k}}\right), \tag{11b}$$

$$U_{ik}^{(3)} = \frac{\int V_{ik}^{(3)}\, \psi_0\, \psi\, d\tau\, d\tau'}{\int \psi_0\, \psi\, d\tau\, d\tau'},\ V_{ik}^{(3)} = \left(\frac{1}{r_{i\,e_k'}} - \frac{1}{r_{e_i\,e_k'}}\right). \tag{11c}$$

Wenn wir nun diese Größen wirklich berechnen wollen, so müssen wir uns auf eine bestimmte, näher zu formulierende Näherung beschränken. Als Leitfaden diene folgende Betrachtung. Wir nehmen das Quadrat der als normiert gedachten Funktion $\psi_i(e_i, e_i')$ und integrieren über das Raumelement $d\tau_i'$. Diese Größe

$$\varrho_i(e_i) = \int \psi_i^2\,(e_i, e_i')\, d\tau_i' \tag{12}$$

stellt dann die Dichteverteilung eines Elektrons e_i im ungestörten Ion dar. Diese nimmt mit dem Abstand vom Kern sehr stark ab, hauptsächlich nach einem Exponentialgesetz. Ihr Wert in einem Nachbarpunkt im Gitter ist in groben Zügen ein Maß für die Abweichung des Potentials von dem

Coulombschen, d. h. ein Maß für die Zusatzkräfte. Wenn wir nun annehmen, daß die Zusatzkräfte so schnell abnehmen, daß man sie praktisch nur über Nachbarpartikeln zu summieren braucht, so ist das gleichbedeutend damit, daß der Wert von $\varrho_i(e_i)$ in einem Nachbarpunkt von i eine kleine Größe ist, deren höhere Potenzen man vernachlässigen darf. Die Werte von $\varrho_i(e_i)$ in entfernteren Gitterpunkten sind dann immer kleine Größen wenigstens von der ersten Ordnung. In ähnlicher Weise ist der Maximalwert von

$$\varrho_{ik}(e_i e_k) = \int \psi_i(e_i, e_i')\, \psi_i(e_k, e_i')\, \psi_k(e_k, e_k')\, \psi_k(e_i, e_k')\, d\tau_i'\, d\tau_k', \qquad (12a)$$

der gewissermaßen das Produkt zweier „Kombinationsladungen" darstellt, klein von erster Ordnung. Da auch diese Größe mit den Abständen r_{ie_i}, r_{ie_k}, r_{ke_k}, r_{ke_i} exponentiell abnimmt, so wird auch das Integral

$$\int \varrho_{ik}(e_i, e_k)\, d\tau_i\, d\tau_k$$

eine kleine Größe erster Ordnung sein.

Die Annahme bezüglich der schnellen Abnahme der Zusatzkräfte wird durch die späteren speziellen Rechnungen bestätigt, und dies rechtfertigt dann seinerseits unsere obigen Betrachtungen.

Da wir nun über die Größenordnung der auftretenden Integrale klar sind, wollen wir vorübergehend voraussetzen, daß die Funktionen ψ_i in den Koordinaten der beiden Elektronen separierbar sind:

$$\psi_i(e, e') = \varphi_i(e)\, \varphi_i(e'). \qquad (13)$$

Dies trifft zwar nicht streng zu, aber wir wissen ja, daß die erste Eigenfunktion eines Zweielektronenproblems sich in dieser Weise sehr gut approximieren läßt, und dürfen daher annehmen, daß die Größenordnung der auftretenden Integrale durch diese Ungenauigkeit nicht gestört wird.

Gehen wir also von der Vereinfachung (13) aus, so können wir statt (5) schreiben:

$$\psi = \varphi \cdot \varphi', \qquad (14)$$

$$\varphi = \begin{vmatrix} \varphi_1(e_1), \varphi_1(e_2), \ldots, \varphi_1(e_n) \\ \varphi_2(e_1), \varphi_2(e_2), \ldots, \varphi_2(e_n) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \varphi_n(e_1), \varphi_n(e_2), \ldots, \varphi_n(e_n) \end{vmatrix}, \qquad (14a)$$

$$\varphi' = \begin{vmatrix} \varphi_1(e_1'), \varphi_1(e_2'), \ldots, \varphi_1(e_n') \\ \varphi_2(e_1'), \varphi_2(e_2'), \ldots, \varphi_2(e_n') \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \varphi_n(e_1'), \varphi_n(e_2'), \ldots, \varphi_n(e_n') \end{vmatrix}. \qquad (14b)$$

In der Tat ist ja jedes Glied in der Summe (5) gleich $\varphi_{i_1}(e_1)\,\varphi_{i_2}(e_2)\ldots\varphi_{i_n}(e_n)\cdot\pm\varphi'$, wobei das Vorzeichen + oder — zu wählen ist, je nachdem $i_1, i_2, \ldots, i_n$ durch eine gerade oder ungerade Anzahl von Permutationen aus 1, 2, ..., n hervorgehen.

Weiter können wir schreiben:

$$\psi_0\,\psi = \varphi_0\,\varphi\cdot\varphi_0'\,\varphi', \tag{15}$$

$$\varphi_0 = \varphi_1(e_1)\ldots\varphi_n(e_n), \quad \varphi_0' = \varphi_1(e_1')\ldots\varphi_n(e_n'), \tag{15a}$$

$$\varphi_0\,\varphi = \begin{vmatrix} \varphi_1^2(e_1), \varphi_1(e_2)\,\varphi_2(e_2), \ldots, \varphi_1(e_n)\,\varphi_n(e_n) \\ \varphi_1(e_1)\,\varphi_2(e_1), \varphi_2^2(e_2), \ldots, \varphi_2(e_n)\,\varphi_n(e_n) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \varphi_1(e_1)\,\varphi_n(e_1), \varphi_2(e_2)\,\varphi_n(e_2), \ldots, \varphi_n^2(e_n) \end{vmatrix}, \tag{15b}$$

$$\varphi_0'\,\varphi' = \begin{vmatrix} \varphi_1^2(e_1'), \varphi_1(e_2')\,\varphi_2(e_2'), \ldots, \varphi_1(e_n')\,\varphi_n(e_n') \\ \varphi_1(e_1')\,\varphi_2(e_1'), \varphi_2^2(e_2'), \ldots, \varphi_2(e_n')\,\varphi_n(e_n') \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \varphi_1(e_1')\,\varphi_n(e_1'), \varphi_2(e_2')\,\varphi_n(e_2'), \ldots, \varphi_n^2(e_n') \end{vmatrix}. \tag{15c}$$

Da die Koordinaten eines Elektrons hier nur in einer Spalte vorkommen, so können wir in (11a, b, c) meistens über die Elemente der Determinanten (15b, c) gliedweise integrieren. Es ergibt sich z. B.:

$$\int \psi_0\,\psi\,d\tau\,d\tau' = \int \varphi_0\,\varphi\,d\tau\cdot\int\varphi_0'\,\varphi'\,d\tau' = D^2, \tag{16}$$

$$D = \begin{vmatrix} d_{1\,1}, d_{1\,2}, \ldots, d_{1\,n} \\ d_{1\,2}, d_{2\,2}, \ldots, d_{2\,n} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ d_{1\,n}, d_{2\,n}, \ldots, d_{n\,n} \end{vmatrix}, \tag{16a}$$

$$d_{i\,k} = \int \varphi_i(e_i)\,\varphi_k(e_i)\,d\tau_i. \tag{16b}$$

Diese Größen $d_{i\,k}$ sind wegen der Normierung gleich 1, wenn $k = i$, sonst sind sie kleine Größen von der Ordnung $\frac{1}{2}$, ihre Quadrate oder die Produkte zweier verschiedener $d_{i\,k}$ also kleine Größen erster Ordnung.

Ehe wir zur Berechnung von (11a, b, c) übergehen, bemerken wir noch, daß in erster Näherung die Unterdeterminante $D_{i\,k}$ von (16a) gleich $-d_{i\,k}\,D_{k\,k}$ ist, und da ebenfalls in erster Näherung

$$D = \sum_i d_{i\,k}\,D_{i\,k} = D_{k\,k}\Big[1 - \sum_i{}' d_{i\,k}^2\Big] = D_{k\,k}, \tag{17}$$

vorausgesetzt, daß $\sum_i' d_{ik}^2$ von derselben Größenordnung wie die einzelnen Glieder selbst ist, welches wegen der schnellen Konvergenz der Reihe zutrifft, so wird bis auf kleine Größen höherer Ordnung:

$$D_{ik} = -d_{ik} D, \quad i \neq k. \tag{17a}$$

In (11a, b) läßt sich nun ohne weiteres das Integral $D = \int \varphi_0' \varphi' d\tau'$ als gemeinsamer Faktor im Zähler und Nenner fortschaffen. Wir machen auch zunächst eine ähnliche Vereinfachung in (11c). Hier müssen wir $\varphi_0 \varphi$ nach den Elementen der i-ten bzw. k-ten Spalte der Determinanten (15b) und (15c) entwickeln. Die Glieder, die wir erhalten, wenn wir beide Elemente außerhalb der Diagonalen nehmen, sind offenbar immer kleine Größen zweiter Ordnung. Dies ist aber auch der Fall, wenn wir $\varphi_i^2(e_i)$ aus der ersten Determinante mit $\varphi_k(e_k') \varphi_j(e_k')$, $k \neq j \neq i$, aus der zweiten Determinante kombinieren. Denn das so erhaltene Glied können wir nach (11c) interpretieren als die Differenz zwischen den Potentialen einer Kombinationsladung $\varphi_k(e_k') \varphi_j(e_k')$, die klein von der Ordnung $\frac{1}{2}$ ist, auf eine punktförmige Einheitsladung in i und eine um i räumlich verteilte, exponentiell abnehmende Einheitsladung. Diese Differenz wird klein von der Ordnung $\frac{3}{2}$. Schließlich wird diese noch mit einer Größe d_{jk}, die klein von der Ordnung $\frac{1}{2}$ ist, multipliziert, so daß man nur kleine Größen zweiter Ordnung erhält. Wir dürfen daher im Zähler von (11c) die Determinante $\varphi_0' \varphi'$ [vgl. (15c)] nach der Integration über alle $d\tau_1', d\tau_2', \ldots, d\tau_n'$, mit Ausnahme von $d\tau_k'$, durch $D\left(\varphi_k^2(e_k') - d_{ik} \varphi_k(e_k') \varphi_i(e_k')\right)$ ersetzen. Der Faktor D hebt sich dann gegen $\int \varphi_0' \varphi' d\tau'$ im Nenner auf.

Statt (11a, b, c) können wir also schreiben:

$$U_{ik}^{(1)} = \frac{1}{D} \int \left\{ (z_i - 1)\left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{i e_k}}\right) + (z_k - 1)\left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{k e_i}}\right) \right\} \varphi_0 \varphi \, d\tau, \tag{18a}$$

$$U_{ik}^{(2)} = \frac{1}{D} \int \left(\frac{1}{r_{k e_i}} - \frac{1}{r_{e_i e_k}}\right) \varphi_0 \varphi \, d\tau, \tag{18b}$$

$$U_{ik}^{(3)} = \frac{1}{D} \int \left(\frac{1}{r_{i e_k'}} - \frac{1}{r_{e_i e_k'}}\right) \varphi_0 \varphi \left[\varphi_k^2(e_k') - d_{ik} \varphi_k(e_k') \varphi_i(e_k')\right] d\tau \, d\tau_k'. \tag{18c}$$

In (18a) lassen sich nun sämtliche Integrationen in der mit $\left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{i e_k}}\right)$ bzw. $\left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{k e_i}}\right)$ multiplizierten Determinante $\varphi_0 \varphi$ gliedweise ausführen. Da $U_{ik}^{(1)}$ selbst klein von erster Ordnung ist, so genügt die Dar-

stellung (17a) für die Unterdeterminanten der k-ten bzw. i-ten Spalte der „integrierten" Determinante. Wir erhalten somit für $U^{(1)}_{ik}$:

$$U^{(1)}_{ik} = (z_i - 1)\int\left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{ie_k}}\right)\varphi_k^2(e_k)\,d\tau_k - (z_i-1)\,d_{ik}\int\left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{ie_k}}\right)\varphi_k(e_k)\,\varphi_i(e_k)\,d\tau_k$$

$$+ (z_k - 1)\int\left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{ke_i}}\right)\varphi_i^2(e_i)\,d\tau_i - (z_k-1)\,d_{ik}\cdot\int\left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{ke_i}}\right)\varphi_i(e_i)\,\varphi_k(e_i)\,d\tau_i$$

$$- \sum_j{}'' \Big\{(z_i - 1)\,d_{jk}\int\left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{ie_k}}\right)\varphi_k(e_k)\,\varphi_j(e_k)\,d\tau_k$$

$$+ (z_k - 1)\,d_{ji}\int\left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{ke_i}}\right)\varphi_i(e_i)\,\varphi_j(e_i)\,d\tau_i\Big\}\cdot \qquad (19)$$

Der Doppelstrich deutet hier an, daß sowohl der Fall $j = k$ als $j = i$ auszuschließen ist.

In $U^{(3)}_{ik}$ können wir ebenfalls das Integral in Form einer Determinante erhalten, wenn wir den Faktor $[\varphi_k^2(e'_k) - d_{ik}\varphi_k(e'_k)\,\varphi_i(e'_k)]$ in die i-te Spalte von $\varphi_0\varphi$ hineinmultiplizieren. Die Größe $d_{ik}\varphi_k(e'_k)\,\varphi_i(e'_k)$ spielt dabei nur in Kombination mit dem Diagonalglied $\varphi_i^2(e_i)$ eine Rolle. Weiter gilt mit hinreichender Genauigkeit:

$$\int\left(\frac{1}{r_{ie'_k}} - \frac{1}{r_{e_ie'_k}}\right)\varphi_i(e_i)\varphi_j(e_i)\,\varphi_k^2(e'_k)\,d\tau_i\,d\tau'_k = \int\left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{ke_i}}\right)\varphi_i(e_i)\varphi_j(e_i)d\tau_i, \qquad (20a)$$

wenn $i \neq j \neq k$, welches dem Ersetzen der Raumladung $\varphi_k^2(e'_k)$ durch eine gleich große Punktladung in k entspricht. Nach Entwicklung der Determinante ergibt sich:

$$U^{(3)}_{ik} = \int\left(\frac{1}{r_{ie'_k}} - \frac{1}{r_{e_ie'_k}}\right)\varphi_i^2(e_i)\,\varphi_k^2(e'_k)\,d\tau_i\,d\tau'_k$$

$$- d_{ik}\int\left(\frac{1}{r_{ie'_k}} - \frac{1}{r_{e_ie'_k}}\right)[\varphi_i^2(e_i)\,\varphi_k(e'_k)\,\varphi_i(e'_k) + \varphi_i(e_i)\,\varphi_k(e_i)\,\varphi_i^2(e'_k)]\,d\tau_i\,d\tau'_k$$

$$- \sum_j{}'' d_{ji}\int\left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{ke_i}}\right)\varphi_i(e_i)\,\varphi_j(e_i)\,d\tau_i. \qquad (20)$$

Bei der Berechnung von $U^{(2)}_{ik}$ müssen wir die Determinante $\varphi_0\varphi$, Gleichung (15b), nach den Elementen der beiden Spalten i und k entwickeln, nachdem die Integrationen über die übrigen Spalten ausgeführt ist. Die Kombinationen von zwei Elementen außerhalb der Diagonale können wir im allgemeinen vernachlässigen, nur die Kombination von $\varphi_i(e_i)\,\varphi_k(e_i)$ mit $\varphi_i(e_k)\,\varphi_k(e_k)$ bildet eine Ausnahme. Aus ähnlichen Gründen wie bei $U^{(3)}_{ik}$ darf man auch die Kombinationen von $\varphi_k^2(e_k)$ mit den $\varphi_i(e_i)\,\varphi_j(e_i)$,

$k \neq j \neq i$, vernachlässigen. Schließlich machen wir von einer der Gleichung (19) ähnlichen Vereinfachung für die durch Kombination von $\varphi_i^2(e_i)$ mit $\varphi_k(e_k)\,\varphi_j(e_k)$, $k \neq j \neq i$ entstandenen Glieder Gebrauch und erhalten:

$$U_{ik}^{(2)} = \int \left(\frac{1}{r_{k e_i}} - \frac{1}{r_{e_i e_k}}\right) \varphi_i^2(e_i)\, \varphi_k^2(e_k)\, d\tau_i\, d\tau_k$$
$$- \int \left(\frac{1}{r_{k e_i}} - \frac{1}{r_{e_i e_k}}\right) \varphi_i(e_i)\, \varphi_k(e_i)\, \varphi_k(e_k)\, \varphi_i(e_k)\, d\tau_i\, d\tau_k$$
$$- \sum_j{}'' d_{jk} \int \left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{i e_k}}\right) \varphi_k(e_k)\, \varphi_j(e_k)\, d\tau_k. \qquad (21)$$

Es ist dabei ähnlich wie in (17a) von einer in erster Näherung gültigen Vereinfachung der zu D_{ii} gehörigen Unterdeterminanten Gebrauch gemacht:

$$D_{ii,kk} = D_{ii} = D, \qquad (22)$$
$$D_{ii,jk} = -d_{jk} D_{ii,kk} = -d_{jk} D,\ i \neq j \neq k. \qquad (22a)$$

Wir denken uns nun $U_{ik}^{(1)}$, $U_{ik}^{(2)}$ und $U_{ik}^{(3)}$ in (11) eingesetzt und richten unsere Aufmerksamkeit auf den von den Summen nach j herrührenden Anteil:

$$\varepsilon = \div \sum_{i,k,j}{}'' \left\{(z_i - 2)\, d_{jk} \int \left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{i e_k}}\right) \varphi_k(e_k)\, \varphi_j(e_k)\, d\tau_k \right.$$
$$\left. + (z_k - 2)\, d_{ji} \int \left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{k e_i}}\right) \varphi_i(e_i)\, \varphi_j(e_i)\, d\tau_i \right\}$$
$$= \div \sum_{i,k,j}{}'' \left\{(z_j - 2)\, d_{ik} \int \left(\frac{1}{r_{jk}} + \frac{1}{r_{ji}} - \frac{1}{r_{je}} - \frac{1}{r_{je}}\right) \varphi_k(e)\, \varphi_i(e)\, d\tau_e \right\}, \qquad (23)$$

wobei der letzte Übergang einer Vertauschung der Summationsbuchstaben j und i bzw. j und k in dem ersten bzw. zweiten Teil der Reihe entspricht.

Wir dürfen hier die Summation nach j vor der Integration ausführen. Es wird dann:

$$\varepsilon = \div \sum_{i,k}{}' d_{ik} \int [\Phi_{ik}(k) + \Phi_{ik}(i) - 2\Phi_{ik}(e)]\, \varphi_k(e)\, \varphi_i(e)\, d\tau_e, \qquad (23a)$$

wobei

$$\Phi_{ik} = \sum_j{}'' \frac{z_j - 2}{r_j} \qquad (23b)$$

das elektrostatische Gitterpotential aller Ionen mit Ausnahme von i und k in einem beliebigen Punkt, von dem aus r_j gerechnet ist, bedeutet. Ein einzelnes Integral in (23a) stellt somit die potentielle Energie dieser Ionen auf zwei in i und k befindliche negative Ladungen der Größe d_{ik} minus

der doppelten potentiellen Energie auf die gleich große positive Kombinationsladung $\varphi_k(e)\,\varphi_i(e)$ dar.

Es ist zweifelhaft, ob der Summand in (23a) in der verabredeten Sprache als eine kleine Größe zweiter Ordnung bezeichnet werden darf. Daß man ihn aber neben den anderen Gliedern erster Ordnung praktisch vernachlässigen darf, ist ziemlich sicher. Es ist ja Φ_{ik}, wenn i und k Nachbaratome sind, in dem in Betracht kommenden Gebiet eine verhältnismäßig langsam veränderliche Größe, so daß ihr Integral über eine Ladungsverteilung von der Gesamtladung Null sehr klein sein muß. Umgekehrt läßt sich das Potential einer Kombinationsladung $\varphi_k(e)\,\varphi_i(e)$, wenigstens wenn k und i Ionen gleicher Art bedeuten, in nicht allzu kleinen Abständen sehr genau durch das Potential zweier Punktladungen in k und i von der Hälfte der Gesamtladung darstellen.

Wir setzen also voraus, daß man keinen merkbaren Fehler macht, wenn man die Größe ε streicht. Dann erst erhalten wir die Gitterenergie in der Form einer Doppelsumme, deren einzelne Glieder als die potentielle Energie zweier einzelner Ionen interpretiert werden können. Wir finden nach einigen weiteren Vereinfachungen und Zusammenziehungen:

$$
\begin{aligned}
U_{ik}^{(1)} - U_{ik}^{(2)} - U_{ik}^{(3)} &= (z_i - 1)\int\Big(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{ie_k}}\Big)\varphi_k^2(e_k)\,d\tau_k \\
&\quad + (z_k - 1)\int\Big(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{ke_i}}\Big)\varphi_i^2(e_i)\,d\tau_i \\
&\quad - \int\Big(\frac{1}{r_{ke_i}} - \frac{1}{r_{e_ke_i}}\Big)\varphi_i^2(e_i)\,\varphi_k^2(e_k)\,d\tau_i d\tau_k - \int\Big(\frac{1}{r_{ie_k}} - \frac{1}{r_{e_ie_k}}\Big)\varphi_i^2(e_i)\,\varphi_k^2(e_k)\,d\tau_i d\tau_k \\
&\quad + (z_i - 1)\,d_{ik}\int\frac{\varphi_k(e_k)\,\varphi_i(e_k)}{r_{ie_k}}\,d\tau_k + (z_k - 1)\int\frac{\varphi_i(e_i)\,\varphi_k(e_i)}{r_{ke_i}}\,d\tau_i \\
&\quad + d_{ik}\int\Big(\frac{1}{r_{ie_k}} - \frac{1}{r_{e_ie_k}}\Big)\varphi_i^2(e_i)\,\varphi_k(e_k)\,\varphi_i(e_k)\,d\tau_i\,d\tau_k \\
&\quad + d_{ik}\int\Big(\frac{1}{r_{ke_i}} - \frac{1}{r_{e_ke_i}}\Big)\varphi_k^2(e_k)\,\varphi_i(e_i)\,\varphi_k(e_i)\,d\tau_i\,d\tau_k \\
&\quad + \int\frac{1}{r_{e_ie_k}}\varphi_i(e_i)\,\varphi_k(e_i)\,\varphi_k(e_k)\,\varphi_i(e_k)\,d\tau_i\,d\tau_k - (z_i + z_k - 3)\,\frac{d_{ik}^2}{r_{ik}}\,. \qquad (24)
\end{aligned}
$$

Es ist dabei von der bis auf vernachlässigbare Größen gültigen Umformung

$$
d_{ik}\int\frac{1}{r_{ie_k}}\,\varphi_i(e_i)\,\varphi_k(e_i)\,\varphi_k^2(e_k)\,d\tau_i\,d\tau_k = \frac{d_{ik}^2}{r_{ik}} \qquad (25)
$$

und der exakten Umformung

$$\int \frac{1}{r_{k\,e_i}} \varphi_i(e_i)\,\varphi_k(e_i)\,\varphi_k(e_k)\,\varphi_i(e_k)\,d\tau_i\,d\tau_k = d_{ik}\int \frac{1}{r_{k\,e_i}}\,\varphi_i(e_i)\varphi_k(e_i)\varphi_k^2(e_k)\,d\tau_i d\tau_k \quad (25a)$$

Gebrauch gemacht.

Es läßt sich alles in (24) unschwer mit Hilfe der Produktfunktionen $\psi_i(e,e') = \varphi_i(e)\,\varphi_i(e')$ und $\psi_k(e,e')$ ausdrücken, doch wollen wir das hier nicht tun. Das Resultat ist genau dasselbe, als wenn man das Vierelektronenproblem der Ionen i und k für sich allein betrachtet und dieselben Vernachlässigungen kleiner Größen macht. Als Eigenfunktion dieses Problems muß man die antisymmetrische Funktion

$$\begin{aligned}\psi &= \psi_i(e_i,e_i')\,\psi_k(e_k,e_k') - \psi_i(e_k,e_i')\,\psi_k(e_i,e_k') - \psi_i(e_i,e_k')\,\psi_k(e_k,e_i') + \psi_i(e_k,e_k')\,\psi_k(e_i,e_i') \\ &= \begin{vmatrix} \psi_i(e_i,e_i'), & \psi_i(e_i,e_k') \\ \psi_k(e_k,e_i'), & \psi_k(e_k,e_k') \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \psi_k(e_i,e_i'), & \psi_k(e_i,e_k') \\ \psi_i(e_k,e_i'), & \psi_i(e_k,e_k') \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (26)$$

nehmen. Das gerade diese Funktion unter den vier richtigen Eigenfunktionen nullter Näherung eines Zweizentrenproblems mit vier Elektronen vorkommt, haben schon Heitler und London* gezeigt.

Aus den so erhaltenen Resultaten schließen wir, daß die Vereinfachung des Problems auf zwei einzelne Ionen in der verabredeten Näherung gültig ist, auch wenn wir von den genaueren, nicht separierbaren Eigenfunktionen $\psi_i(e,e')$ ausgehen. Dasselbe wird auch für die Berechnung der Gitterkräfte komplizierterer Ionen gelten.

Die speziellen Rechnungen beim LiH. Wir gehen nun zu unserer konkreten Aufgabe, die Berechnung der Gitterenergie von LiH, über. Die Auswertung der aus dem Ansatz (26) hervorgehenden Integrale sollten wir eigentlich mit Hilfe möglichst genauer Eigenfunktionen der freien Ionen durchführen. Als solche würden die Eigenfunktionen dritter Näherung, die man in Analogie mit den Heliumrechnungen bestimmen kann, die Bedingung in Gleichung (3), die der ganzen Theorie eigentlich zugrunde liegt, hinreichend genau befriedigen. Die Berechnungen werden aber dann zu kompliziert, und wir nehmen daher die einfacheren, separierbaren Eigenfunktionen erster Näherung. Diese erfüllen zwar die Bedingung (3) viel schlechter, als Ersatz für die genaueren Eigenfunktionen bei der Berechnung der aus dem Ansatz (26) hervorgehenden Integrale

* W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

wollen wir aber annehmen, daß sie hinreichend genau sind. Wir kommen dann sogleich auf die spezielleren Formeln (24) zurück.

Diese Eigenfunktionen können wir einfach interpretieren als die ersten Eigenfunktionen der entsprechenden Keplerprobleme mit den Kernladungen

$$c_i = z_i - \frac{5}{16}, \tag{27}$$

$$\psi_i(e_i, e_i') = \varphi_i(e_i)\,\varphi_i(e_i'),\ \varphi_i(e_i) = \frac{c_i^{3/2}}{2\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{c_i}{2} r_i e_i}. \tag{28}$$

Es ist also die effektive Kernladung im Wasserstoffion

$$c_1 = \frac{11}{16}, \tag{27a}$$

im Lithiumion

$$c_2 = \frac{43}{16}, \tag{27b}$$

und das Verhältnis beider Zahlen:

$$c = \frac{c_2}{c_1} = \frac{43}{11}. \tag{27c}$$

Diese Zahl ist ungefähr gleich 4, und man darf daher die von der Wechselwirkung zweier Lithiumionen herrührenden Glieder in (24) als kleine Größen höherer Ordnung außer Betracht setzen. Wir nehmen nun weiter als Längeneinheit $a_H/2\,c$ statt $a_H/2$, als Energieeinheit $4\,Rhc$ statt $4\,Rh$. Dem entspricht, daß wir in (28) statt $c_i = c_1$ oder c_2, $c_i = 1$ oder c setzen. Endlich beziehen wir die Energie auf ein einzelnes Ionenpaar. Wir können dann die Gleichung (11) unter Berücksichtigung von Gleichung (24) so schreiben:

$$U = U_0 + \sum \tfrac{1}{2} P_{HH} + \sum P_{HLi}. \tag{29}$$

P_{HH} ist das Zusatzpotential zweier H^--Ionen und soll über alle Abstände R' von einem festen H^--Ion summiert werden. P_{HLi} ist das Zusatzpotential eines H^--Ions und eines L^+-Ions und soll über alle solche Abstände R von einem festen H^--Ion summiert werden.

Wir schreiben weiter:

$$\tfrac{1}{2} P_{HH} = P_1' + P_2', \tag{29a}$$

$$P_{HLi} = P_1 + P_2, \tag{29b}$$

wobei P_1' und P_1 aus Integralen über „Diagonalglieder" hervorgehen und den Zusatzpotentialen der Unsöld-Brückschen Theorie entsprechen.

Man erhält durch einfache Rechnungen:

$$P_1' = -2e^{-R'}\left[\frac{3}{16} + \frac{3}{16}R' + \frac{1}{48}R'^2\right], \tag{30}$$

$$P_1 = 2e^{-R}\left[\frac{1}{R} + \frac{1}{2}\right] - 4e^{-R}\left[\frac{2c^2-1}{2(c^2-1)^2} - \frac{3c^2-1}{(c^2-1)^3}\frac{1}{R}\right]. \tag{31}$$

Dabei sind in P_1 ein paar mit e^{-cR} proportionale Glieder vernachlässigt worden. Für P_2' und P_2 schreiben wir:

$$P_2' = \frac{1}{R'}A' + 2C_1' - C_2', \tag{32}$$

$$P_2 = -\frac{2}{R}A + 4B + 2C_1 - 2C_2, \tag{33}$$

$$\sqrt{A'} = \frac{1}{4}\cdot\frac{1}{2\pi}\cdot\int e^{-\frac{1}{2}(r_{ie_i}+r_{ke_k})}\,d\tau_i, \tag{32a}$$

$$C_1' = \sqrt{A'}\cdot\left(\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{2\pi}\right)^2\int\left(\frac{1}{r_{ie_k}} - \frac{1}{r_{e_ie_k}}\right)e^{-r_{ie_i}-\frac{1}{2}(r_{ie_k}+r_{ke_k})}\,d\tau_i\,d\tau_k, \tag{32b}$$

$$C_2' = \left(\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{2\pi}\right)^2\cdot\int\frac{1}{r_{e_ie_k}}e^{-\frac{1}{2}(r_{ie_i}+r_{ke_i}+r_{ie_k}+r_{ke_k})}\,d\tau_i\,d\tau_k, \tag{32c}$$

$$\sqrt{A} = c^{3/2}\left(\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{2\pi}\right)\int e^{-\frac{1}{2}(cr_{ie_i}+r_{ke_i})}\,d\tau_i, \tag{33a}$$

$$B = \sqrt{A}\,c^{3/2}\left(\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{2\pi}\right)\int\frac{1}{r_{ie_i}}e^{-\frac{1}{2}(cr_{ie_i}+r_{ke_i})}\,d\tau_i, \tag{33b}$$

$$C_1 = \sqrt{A}\,c^3\cdot c^{3/2}\left(\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{2\pi}\right)^2\int\left(\frac{1}{r_{ie_k}} - \frac{1}{r_{e_ie_k}}\right)e^{-cr_{ie_i}-\frac{1}{2}(cr_{ie_k}+r_{ke_k})}\,d\tau_i\,d\tau_k$$

$$+\sqrt{A}\,c^{3/2}\left(\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{2\pi}\right)^2\int\left(\frac{1}{r_{ke_i}} - \frac{1}{r_{e_ie_k}}\right)e^{-r_{ke_k}-\frac{1}{2}(cr_{ie_i}+r_{ke_i})}\,d\tau_i\,d\tau_k, \tag{33c}$$

$$C_2 = c^3\left(\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{2\pi}\right)^2\int\frac{1}{r_{e_ie_k}}\cdot e^{-\frac{1}{2}(cr_{ie_i}+r_{ke_i}+cr_{ie_k}+r_{ke_k})}\,d\tau_i\,d\tau_k. \tag{33d}$$

Dabei ist in (32a, b, c) R', in (33a, b, c, d) R als Abstand der Kerne i und k vorausgesetzt.

Mit Ausnahme von C_2' und C_2 lassen sich diese Integrale elementar berechnen. Man erhält, wenn man Glieder der Größenordnung $e^{-2R'}$, e^{-kR} und $e^{-\frac{k+1}{2}R}$ streicht,

$$A' = e^{-R'}\left(1 + \frac{R'}{2} + \frac{R'^2}{12}\right)^2, \tag{34}$$

$$C_1' = e^{-R'}\left(1 + \frac{R'}{2} + \frac{R'^2}{12}\right)\left(\frac{7}{16} - \frac{5}{16}\,\frac{1}{R'}\right), \tag{34a}$$

$$A = e^{-R}c^3\left[\frac{8c}{(c^2-1)^2} - \frac{64c}{(c^2-1)^3}\,\frac{1}{R}\right]^2, \tag{35}$$

$$B = e^{-R}c^3\left[\frac{8c}{(c^2-1)^2} - \frac{64c}{(c^2-1)^3}\,\frac{1}{R}\right]\left[\frac{2}{c^2-1} - \frac{8}{(c^2-1)^2}\,\frac{1}{R}\right], \tag{35a}$$

$$C_1 = e^{-R}c^3\left[\frac{8c}{(c^2-1)^2} - \frac{64c}{(c^2-1)^3}\,\frac{1}{R}\right]\left[\frac{30c^2-2}{(9c^2-1)^2} - \frac{168c^2-8}{(9c^2-1)^3}\,\frac{1}{R}\right]. \tag{35b}$$

Für C_2' erhalten wir den Ausdruck:

$$C_2' = e^{-R'}\left[\frac{5}{16} + \frac{5}{16}R' + \frac{1}{8}R'^2 + \frac{1}{48}R'^3\right] + \delta(R'). \tag{34b}$$

Das erste Glied erhält man, wenn man das Potential von zwei konfokalen Rotationsellipsoiden mit konstanter Flächendichte so berechnet, als ob die Gesamtladung des inneren Ellipsoids in den beiden Brennpunkten konzentriert wäre. Diese Darstellung gilt sehr genau bei kleinen R'. Bei den hier in Betracht kommenden Abständen muß man eine Korrektionsgröße $\delta(R')$ hinzufügen, die nach der Methode von Sugiura* berechnet werden kann. Es ist

$$\begin{aligned}\delta(R') = e^{-R'}\cdot\frac{3}{5}\Big|\frac{2}{R'}\Big[&\left(1 + \frac{R'}{2} + \frac{R'^2}{12}\right)\left(C + \log\frac{R'}{2}\right)\\ &- 2\left(1 + \frac{R'}{2} + \frac{R'^2}{12}\right)\left(1 - \frac{R'}{2} + \frac{R'^2}{12}\right)e^{R'}E_i(-R)\\ &+ \left(1 - \frac{R'}{2} + \frac{R'^2}{12}\right)^2 e^{2R'}E_i(-2R')\Big] - \left(R' + \frac{R'^2}{3} + \frac{R'^3}{24}\right)\Big|,\end{aligned} \tag{34c}$$

wobei E_i den Integrallogarithmus und C die Eulersche Konstante bedeutet:

$$E_i(-x) = -\int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u}\,du, \quad C = 0{,}57722. \tag{34d}$$

In dem Gebiet, das uns interessiert, etwa $6 < R' < 14$, läßt sich $\delta(R')$ hinreichend genau durch die Interpolationsformel

$$\delta(R') = [0{,}00084\,R'^3 + 0{,}00033\,R'^4]\,e^{-R'} \tag{34e}$$

darstellen.

Am schwierigsten zu berechnen ist das Integral C_2, denn hier sind die Flächen gleicher Dichte der beiden Kombinationsladungen weder konzentrische Kugeln noch konfokale Rotationsellipsoide, sondern kompli-

* Y. Sugiura, ZS. f. Phys. **45**, 484, 1927.

ziertere Rotationsflächen. Jede exakte Berechnung, etwa durch Verallgemeinerung der Methode von Sugiura, würde, soweit ich einsehen kann, zu komplizierten und langsam konvergierenden Reihenentwicklungen führen. Es läßt sich aber für unseren Zweck eine hinreichend genaue Abschätzung angeben. Die beiden Ladungen häufen sich nämlich um den Gitterpunkt i. Der Hauptbetrag des Integrals wird daher von dem Nachbargebiet von $r_{ie_i} = 0$, $r_{ie_k} = 0$ geliefert. Dort sind aber sowohl r_{ke_i} als r_{ke_k} praktisch konstant gleich R. Die beiden Integrale

$$J_1 = c^3\left(\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{2\pi}\right)^2 \int \frac{1}{r_{e_ie_k}} e^{-\frac{1}{2}(cr_{ie_i} + r_{ke_i} + cr_{ie_k} + R)}\, d\tau_i\, d\tau_k \qquad (35\,c)$$

und

$$J_2 = c^3\left(\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{2\pi}\right)^2 \int \frac{1}{r_{e_ie_k}} e^{-\frac{1}{2}(cr_{ie_i} + cr_{ie_k}) - R}\, d\tau_i\, d\tau_k, \qquad (35\,d)$$

die man beide elementar berechnen kann, und die in dem uns interessierenden Gebiet auch nicht viel voneinander abweichen, stellen somit beide ziemlich brauchbare Näherungen von C_2 dar. Wir nehmen aber an, daß man eine noch bedeutend schärfere Abschätzung erhält, wenn man die Gültigkeit der Proportion

$$C_2 : J_1 = J_1 : J_2 \qquad (35\,e)$$

annimmt, d. h. die folgende Näherungsformel für C_2 benutzt:

$$C_2 = \frac{J_1^2}{J_2}. \qquad (35\,f)$$

Für J_2 erhalten wir ohne weiteres:

$$J_2 = \frac{10}{c^2} e^{-R}. \qquad (35\,g)$$

Die Berechnung von J_1 soll hier durchgeführt werden und kann passend auch als Prototyp für die Berechnungsweise der früheren elementaren Integrale dienen. Es ist zunächst:

$$c^3\,\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{2\pi}\int \frac{1}{r_{e_ie_k}} e^{-\frac{1}{2}cr_{ie_k}}\, d\tau_k = \tfrac{1}{2}c^3 \int_0^{r_{ie_i}} \frac{1}{r_{ie_i}} e^{-\frac{1}{2}cr_{ie_k}}\, r_{ie_k}^2\, dr_{ie_k}$$

$$+ \tfrac{1}{2}c^3 \int_{r_{ie_i}}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}cr_{ie_k}}\, r_{ie_k}\, dr_{ie_k} = \frac{8}{r_{ie_i}} - e^{-\frac{1}{2}cr_{ie_i}}\left(\frac{8}{r_{ie_i}} + 2c\right),$$

und also

$$J_1=\frac{e^{-\frac{R}{2}}}{2\cdot 2\pi}\left\{\int e^{-\frac{1}{2}(cr_{ie_i}+r_{ke_i})}\cdot\frac{4}{r_{ie_i}}d\tau_i-\int e^{-\frac{1}{2}(2cr_{ie_i}+r_{ke_i})}\left(\frac{4}{r_{ie_i}}+c\right)\right\}d\tau_i. \quad (35\text{h})$$

Wir führen nun die elliptischen Koordinaten

$$\left.\begin{aligned}\alpha &= r_{ie_i}+r_{ke_i}, \qquad \alpha\geqq R,\\ \beta &= r_{ie_i}-r_{ke_i}, \qquad -R\leqq\beta\leqq R,\end{aligned}\right\} \quad (35\text{i})$$

ein. Das Volumenelement wird dann gleich

$$d\tau_i=\frac{1}{8R}(\alpha^2-\beta^2)\,d\alpha\,d\beta\,d\varphi,\ 0\leqq\varphi\leqq 2\pi. \quad (35\text{j})$$

Über $d\varphi$ können wir sogleich integrieren und erhalten

$$J_1=\frac{e^{-\frac{R}{2}}}{16R}\left\{\int_R^\infty d\alpha\int_{-R}^{+R}d\beta\cdot e^{-\frac{c+1}{4}\alpha-\frac{c-1}{4}\beta}\cdot 8(\alpha-\beta)\right.$$
$$\left.-\int_R^\infty d\alpha\int_{-R}^{+R}d\beta\,e^{-\frac{2c+1}{4}\alpha-\frac{2c-1}{4}\beta}[8(\alpha-\beta)+c(\alpha^2-\beta^2)]\right\}.$$

Hier setzen wir weiter $\alpha=\alpha'+R$, $\beta=\beta'-R$. Es wird dann, wenn wir dies einsetzen und wieder α und β statt α' und β' schreiben:

$$J_1=\frac{e^{-R}}{16R}\left\{\int_0^\infty d\alpha\int_0^{2R}d\beta\cdot e^{-\frac{c+1}{4}\alpha-\frac{c-1}{4}\beta}\cdot 8(\alpha-\beta+2R)\right.$$
$$\left.-\int_0^\infty d\alpha\int_0^{2R}d\beta\,e^{-\frac{2c+1}{2}\alpha-\frac{2c-1}{2}\beta}[8(\alpha-\beta+2R)+c(\alpha^2-\beta^2+2R(\alpha+\beta))]\right\}.$$

Hier können wir bis auf vernachlässigbare Größen $\int_0^{2R}d\beta$ durch $\int_0^\infty d\beta$ ersetzen. Dann wird

$$J_1=e^{-R}\left[\frac{16}{c^2-1}-\frac{64}{(c^2-1)^2}\frac{1}{R}-\left[\frac{6c^2-1}{(c^2-\frac{1}{4})^2}-\frac{8c^2-1}{(c^2-\frac{1}{4})^3}\frac{1}{R}\right]\right], \quad (35\text{k})$$

und also nach (35f):

$$C_2=e^{-R}\frac{c^2}{10}\left[\frac{16}{c^2-1}-\frac{64}{(c^2-1)^2}\frac{1}{R}-\left[\frac{6c^2-1}{(c^2-\frac{1}{4})^2}-\frac{8c^2-1}{(c^2-\frac{1}{4})^3}\frac{1}{R}\right]\right]^2. \quad (35\text{l})$$

Wie wir sehen, ist der asymptotische Wert von J_1 bei sehr großen c gleich $e^{-R}\left[\frac{16}{c^2}-\frac{6}{c^2}\right]=e^{-R}\cdot\frac{10}{c^2}=J_2$. Daraus dürfen wir mit Sicherheit

schließen, daß (35l) auch die asymptotisch richtige Darstellung von C_2 bei großen c ist. Zweitens nehmen wir den Fall $R \to 0$ bei mittleren c. Dann gilt zwar die Formel (35k) nicht mehr, aber man kann J_1 direkt berechnen. Man findet

$$J_1 = \frac{16}{(c+1)^2} - \frac{6\,(c+\frac{1}{2})}{(c+\frac{1}{2})^3}, \quad J_2 = \frac{10}{c^2}, \quad C_2 = \frac{10\,c^3}{(c+1)^5}. \tag{36}$$

Bei $c = 4$ ergeben sich ziemlich verschiedene Werte:

$$J_1 = 0{,}3547, \quad J_2 = 0{,}6250, \quad C_2 = 0{,}2048.$$

Berechnen wir aber C_2 nach der Formel (35f), so erhalten wir

$$C_2 = \frac{J_1^2}{J_2} = 0{,}2013,$$

einen sehr guten Näherungswert. Auch wenn man so weit wie nach $c = 1$ heruntergeht und die sehr abweichenden Zahlen

$$J_1 = 1{,}6296, \quad J_2 = 10, \quad C_2 = 0{,}3125$$

erhält, kommt der Näherungswert

$$C_2 = \frac{J_1^2}{J_2} = 0{,}2556$$

ziemlich vernünftig heraus. Bei mittleren und großen R, wo die J_1 und J_2 viel weniger voneinander abweichen, müssen wir annehmen, daß die dann gültige Darstellung (35l) noch genauer ist. So ist z. B. bei sehr großen R, wenn $c = 4$,

$$J_1 = 0{,}6836\,e^{-R}, \quad J_2 = 0{,}6250\,e^{-R}.$$

Der elektrostatische Teil U_0 der Gitterenergie. Durch die Untersuchungen von Bijvoet und Karssen* ist festgestellt, daß LiH ein Gitter vom Steinsalztypus besitzt mit der Gitterkonstante

$$a = 4{,}10\,\text{Å}.$$

Obwohl die Größe U_0 beim Steinsalzgitter wohl bekannt ist, erlaube ich mir, eine kurze bequeme Formel zu ihrer Berechnung anzugeben.

Nennen wir den kürzesten Abstand von zwei ungleichen Ionen im Gitter R_0, so sind die Abstände der Ionen von einem festen H^--Ion

$$R = R_0\sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2}, \quad k_1 + k_2 + k_3 = 2m + 1, \tag{37}$$

und

$$R' = R_0\sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2}, \quad k_1 + k_2 + k_3 = 2m, \tag{38}$$

* J. M. Bijvoet und A. Karssen, Kon. Akad. Wetensch. **31**, 49, 1922.

wobei k_1, k_2, k_3 und m ganze positive oder negative Zahlen sind. R bezieht sich auf Li^+-Ionen, R' auf H^--Ionen. Die elektrostatische Energie der Ionen, bezogen auf ein Ionenpaar, wird dann

$$U_0 = \frac{1}{R_0} \sum_{k_1, k_2, k_3}{}' \frac{(-1)^{k_1+k_2+k_3}}{\sqrt{k_1^2+k_2^2+k_3^2}}. \tag{39}$$

Wegen der Formel:

$$\frac{1}{R} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-R^2\alpha^2} d\alpha = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon e^{-R^2\alpha^2} d\alpha + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_\varepsilon^\infty e^{-R^2\alpha^2} d\alpha = \frac{F(\varepsilon R)}{R} + \frac{G(\varepsilon R)}{R}, \tag{39a}$$

wo F für das Gaußsche Fehlerintegral steht und $G = 1 - F$ ist, läßt sich die Summe (39) in zwei Teile zerlegen, von denen der letzte gut konvergiert. ε ist eine willkürliche Trennungsstelle in dem Integral (39a). In der Ewaldschen Theorie* für die Berechnung von Gitterpotentialen wird die erste schlecht konvergierende Reihe, mit Hilfe der ϑ-Transformationsformel für dreifach periodische Reihen, in eine schnell konvergierende Reihe nach den Gitterpunkten des reziproken Gitters transformiert. Bei Anwendung auf unseren speziellen Fall ergibt sich

$$U_0 = \frac{1}{R_0}\left\{ -\frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} + \frac{4}{\pi} S_l{}' \frac{e^{-\frac{\pi^2}{4\varepsilon^2}(l_1^2+l_2^2+l_3^2)}}{l_1^2+l_2^2+l_3^2} + \sum_k{}' (-1)^{k_1+k_2+k_3} \frac{G(\varepsilon\sqrt{k_1^2+k_2^2+k_3^2})}{\sqrt{k_1^2+k_2^2+k_3^2}} \right\}, \tag{40}$$

wobei k_1, k_2, k_3 über alle ganzen Zahlen, l_1, l_2, l_3 über alle ganzen ungleichen Zahlen mit Ausschluß von $k_1 = k_2 = k_3 = 0$ zu erstrecken sind. Man findet den wohlbekannten Wert

$$U_0 = -\frac{1{,}7476}{R_0}. \tag{41}$$

Numerisches Rechnen. Beim Zusammenziehen der einzelnen Glieder in (29a, b) erhalten wir die für die Rechnungen angenehmeren Formeln:

$$\frac{1}{2} P_{HH} = e^{-R'}[0{,}3750 \frac{1}{R'} + 0{,}8750 + 0{,}1146\, R' - 0{,}01042\, R'^2 - 0{,}01389\, R'^3 - (0{,}00087\, R'^3 + 0{,}00033\, R'^4)], \tag{42}$$

und mit $c = \frac{43}{11}$:

$$P_{HLi} = e^{-R}\left[4{,}7094 - 4{,}1064 \frac{1}{R} + 3{,}7256 \cdot \frac{1}{R^2} - 0{,}8814 \frac{1}{R^3}\right]. \tag{43}$$

* Siehe M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes. Leipzig 1923.

Wir beziehen nun wieder die Gitterenergie auf ein Mol, haben also mit der Loschmidtschen Zahl N zu multiplizieren. Nun ist, da $Rh = 13{,}54$ Voltelektronen,

$$N\,Rh = 13{,}54 \cdot 96494 \text{ Joule} = 13{,}54 \cdot 96494 \cdot 0{,}23899 \text{ cal} = 312{,}2 \text{ kcal}. \quad (44)$$

Die Umrechnung der Gitterkonstante auf Ångströmeinheiten geschieht wegen $a_H = 0{,}529 \cdot 10^{-8}$ Å nach der Formel:

$$a = 2\,R_0 \cdot \frac{a_H}{2\,c_1} = 0{,}769 \cdot R_0 \text{ Å} \qquad \left(c_1 = \frac{11}{16}\right). \quad (44a)$$

In (29) war die Energieeinheit $4\,Rhc_1 = 2{,}75\,Rh$, daher erhalten wir, wenn wir nur die sechs nächsten L^+-Ionen und die zwölf nächsten H^--Ionen berücksichtigen:

$$U = 2{,}75 \cdot 312{,}2 \left[-\frac{1{,}7476}{R_0} + 6\,e^{-R_0} \left[4{,}7094 - 4{,}1064 \frac{1}{R_0} + 3{,}7256 \frac{1}{R_0^2} - 0{,}8814 \frac{1}{R_0^3} \right] \right.$$
$$\left. + 12\,e^{-R_0\sqrt{2}} \left[0{,}2652 \frac{1}{R_0} + 0{,}8750 + 0{,}1621\,R_0 \div 0{,}02048\,R_0^2 \right.\right.$$
$$\left.\left. \div 0{,}04175\,R_0^3 - 0{,}00132\,R_0^4 \right] \right] \text{kcal/Mol}. \quad (45)$$

Wenn wir das von den H^--Ionen herrührende Glied streichen, so liegt das Minimum bei $R_0 = 6{,}33$, also nach (44a) bei

$$\underline{a = 4{,}87 \text{ Å}}$$

und beträgt

$$\underline{U = -198{,}8 \text{ kcal/Mol.}}$$

Wenn wir sie aber mitnehmen, so findet sich das Minimum bei $R_0 = 5{,}78$, also bei

$$\underline{a = 4{,}44 \text{ Å}}$$

und beträgt

$$\underline{U = -218{,}6 \text{ kcal/Mol.}}$$

Die weiteren Glieder sind von geringem Interesse. Zwar sind die zwei nächsten Glieder noch merkbar, heben sich aber gerade auf und ändern nicht die Energie. Wegen des flachen Minimums verschiebt sich aber das Minimum auf $R_0 = 5{,}75$ oder

$$\underline{a = 4{,}42 \text{ Å}.}$$

Zum Vergleich zeigen wir die Formeln, die man nach der Unsöld-Brückschen Theorie erhält, d. h. wenn man in (29a, b) die Glieder P_2'

und P_2 streicht. Es macht dabei keinen wesentlichen Unterschied, wenn wir für P_1 in (31) das letzte Glied streichen, welches der Annahme eines punktförmigen Kations, $c \to \infty$, entspricht. Es wird dann:

$$U = 2{,}75 \cdot 312{,}2 \left[-\frac{1{,}7476}{R_0} + 6\, e^{-R_0} \left[\frac{2}{R_0} + 1 \right] - 12\, e^{-R_0\sqrt{2}} \left[\frac{3}{8} + \frac{3}{8}\sqrt{2}\, R_0 + \frac{R_0^2}{12} \right] \right]. \quad (46)$$

Wenn wir hier das von den zwölf H^--Ionen stammende Glied vernachlässigen, so ergibt sich das Minimum:

$$U = -252{,}5 \text{ kcal/Mol} \quad \text{bei} \quad R_0 = 4{,}75 \quad \text{oder} \quad a = 3{,}65 \text{ Å}.$$

Berücksichtigen wir aber das letzte Glied, so kommt

$$U = -506{,}2 \text{ kcal/Mol} \quad \text{bei} \quad R_0 = 2{,}5 \quad \text{oder} \quad a = 1{,}92 \text{ Å}$$

heraus. Dies zeigt deutlich, daß die gegenseitigen anziehenden Zusatzkräfte der Anionen gar nicht zu vernachlässigen sind. Noch schlimmer wird die Sache, wenn man die Zusatzkräfte der entfernteren Ionen heranzieht. Denn dann zieht sich das Gitter wenigstens auf unmöglich kleine Dimensionen zusammen, ja, es ist sogar zweifelhaft, ob man mit der Annahme eines punktförmigen Kations überhaupt eine Gleichgewichtslage erhält. In der der Gleichung (46) entsprechenden Näherung kann man zwar noch mit einer empirisch zu bestimmenden effektiven Kernladung herauskommen. Mit $c_1 = 0{,}322$ statt $c_1 = \frac{11}{16}$ erhält man

$$a = 4{,}10 \text{ Å}, \quad U = -237 \text{ kcal/Mol}.$$

Dieser Wert $c_1 = 0{,}322$ entspricht offenbar sehr wenig den wirklichen Verhältnissen, und außerdem muß er in den weiteren Näherungen auf noch viel kleinere Größenordnungen reduziert werden.

Diskussion der Resultate. In der beigefügten Figur werden die Resultate graphisch illustriert. Als Abszisse dient die Gitterkonstante in Ångströmeinheiten, als Ordinate die Energie pro Mol in Kilogrammkalorien. Die Kurve U_0 gibt den elektrostatischen Teil der Gitterenergie an, $P_1 + P_2$ die Zusatzenergie der benachbarten ungleichen Ionen, $P_1' + P_2'$ die Zusatzenergie der benachbarten H^--Ionen. U_1 ist die bei der Vernachlässigung von $P_1' + P_2'$ hervorgehende Energie, U die gesamte Gitterenergie. Der Pfeil unten zeigt, wo das Minimum nach den röntgenometrischen Messungen liegen soll. U_1^* und U^* sind die entsprechenden Kurven bei der Vernachlässigung der „Austauschglieder" P_2 und P_2'.

Der Minimalwert der Energie $U = -218{,}6$ kcal/Mol stimmt sehr gut mit dem aus experimentellen Daten nach der wohlbekannten Gleichung*

$$U_{\mathrm{Li\,H}} = Q_{\mathrm{Li\,H}} + S_{\mathrm{Li}} + J_{\mathrm{Li}} + D_{\mathrm{H}} - E_{\mathrm{H}} \qquad (47)$$

berechneten ($Q_{\mathrm{Li\,H}}$ = Bildungswärme, S_{Li} = Sublimationswärme, J_{Li} = Ionisierungsenergie, D_{H} = Dissoziationswärme von $\frac{1}{2}$ H_2, E_{H} = Elektronenaffinität von H). Wie schon erwähnt, hat Kasarnowsky kürzlich sichere Werte für die Gitterenergie der Alkalihydride angeben können. Er findet

$$U_{\mathrm{Li\,H}} = 217 \pm 7 \text{ kcal/Mol.}$$

Dabei benutzt er den Wert $S_{\mathrm{Li}} = 40$ kcal/Mol für die Sublimationswärme von Li statt des oft vorkommenden $S_{\mathrm{Li}} = 50$, der ja auch, verglichen mit den Werten bei Na und K, sehr groß erscheint. Die Unsicherheit stammt hauptsächlich von der ungenauen Kenntnis dieses Wertes. Die vorzügliche Übereinstimmung ist wohl als mehr zufällig zu betrachten, denn man darf kaum engere Grenzen für den theoretischen Wert angeben, vielleicht lieber weitere Grenzen als ± 7 kcal/Mol. Es ist ja noch die Gitterkonstante mit einem Fehler von etwa 8% behaftet. Diese Tatsache erscheint als ein schwacher Punkt der Theorie, doch ist bei den einfachen Voraussetzungen wohl kaum mehr zu erwarten. Es ist ja z. B. wohl möglich, daß schon die Verwendung der Eigenfunktionen dritter Näherung der Zweielektronenprobleme das Minimum auf die richtige Gitterkonstante verschieben wird, ohne die Gesamtenergie wesentlich zu ändern, denn dies wird ja nur eine ganz schwache Modifizierung der Energiekurve fordern.

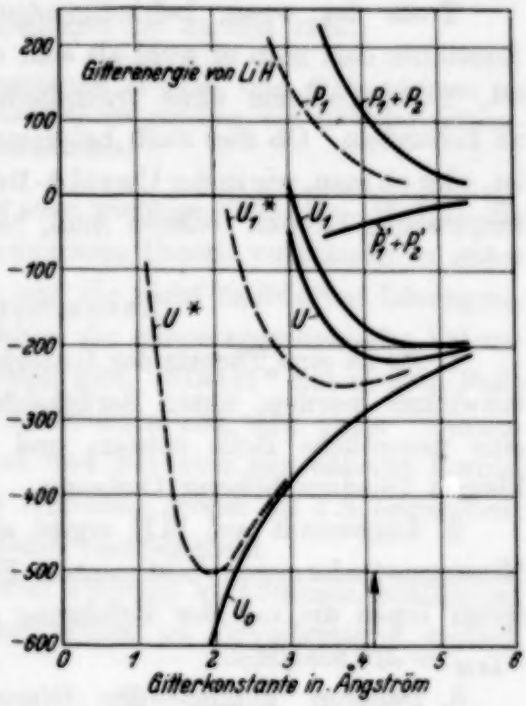


Fig. 1. Gitterenergie von LiH.

Über die Kompressibilität oder den mit ihr nahe verbundenen Abstoßungsexponenten der Bornschen Theorie läßt sich nichts Bestimmtes aussagen. Dieser Abstoßungsexponent ist ja einfach gleich dem Verhältnis der elektrostatischen Energie und der Zusatzenergie in der Gleich-

* Hier wird die Gitterenergie wie üblich als positiv definiert.

gewichtslage. Bei $a = 4{,}42$ Å wird er etwa $n = 6{,}8$ sein. Wenn aber die obige Annahme stichhaltig ist, nämlich, daß sich das Minimum auf $a = 4{,}10$ Å ohne wesentliche Änderung der Energie verschiebt, so wird man auf einen Wert von etwa $n = 4{,}2$ kommen, in Übereinstimmung mit dem von Kasarnowsky angegebenen Wert, wie es ja sein muß, weil die Energiewerte übereinstimmen.

Trotz der wenig befriedigenden Übereinstimmung in der Gitterkonstante darf man es wohl als sehr erfreulich bezeichnen, daß es möglich ist, Gitterprobleme ohne irgendwelche Heranziehung von Hilfsgrößen zu behandeln. Ob dies auch bei komplizierteren Ionen ein gangbarer Weg ist, oder ob man, wie in der Unsöld-Brückschen Theorie, noch mit gewissen empirischen Größen rechnen muß, bleibe vorläufig dahingestellt.

Zusammenfassung.

1. Es ist eine Theorie der Gitterkräfte von Ionen mit zwei Elektronen entwickelt worden, unter Berücksichtigung der „Austauschglieder", die eine wesentliche Rolle spielen, und bei Vernachlässigung von gewissen kleinen Gliedern höherer Ordnung.

2. Angewandt auf LiH ergibt sich bei Verwendung der nur durch Minimumsforderungen bestimmten Eigenfunktionen erster Ordnung der freien Ionen die mit der Erfahrung gut übereinstimmende Gitterenergie $U_{LiH} = 219$ kcal/Mol.

3. Dagegen kommt die Gitterkonstante mit $a = 4{,}42$ Å statt $a = 4{,}10$ Å heraus, also mit einem Fehler von etwa 8%. Es wird in dieser Verbindung auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die Berücksichtigung der genaueren Eigenfunktionen die Gitterkonstante auf den richtigen Wert verschieben kann, ohne daß eine wesentliche Änderung der Gitterenergie notwendigerweise stattfinden muß.

4. Es wird die Beziehung dieser Arbeit zu den Arbeiten von Unsöld und Brück über Gitterkräfte der Kristalle überall ausführlich diskutiert.

Oslo, Fysisk Institutt, Juni 1930.

Wechselwirkung zwischen einem H- und einem He-Atom und zwischen zwei He-Atomen.

Von **G. Gentile**, zurzeit in Leipzig.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Mai 1930.)

Es wird die Wechselwirkungsenergie zwischen H—He- und 2 He-Atomen im Grundzustand berechnet, und es wird eine Methode gegeben, um die Polarisationskräfte zu berechnen.

1. In dieser Arbeit wollen wir für zwei wichtige Fälle (He—H, He—He im Grundzustand) die Heitler-Londonsche Theorie vollständig in erster Näherung ausführen (die realisierten und die nicht realisierten Lösungen). Es sind die einfachsten Fälle, in welchen die quantenmechanische Valenztheorie Abstoßung zwischen den Atomen gibt. Slater* hat in dem Falle von zwei He-Atomen verschiedene Konstanten mit sehr guter Übereinstimmung mit Erfahrungen berechnet und hat eine angenäherte Formel für die Abstoßungsenergie, gültig für Abstände größer als 1 Å angegeben; aber er hat kein Diagramm oder Zahlen veröffentlicht.

Um die Integrale, welche in diesem Problem vorkommen, ausführbar zu machen, haben wir als He-Eigenfunktion im Grundzustand einfach

$$\psi_{12} = \frac{z^3}{\pi a_3} e^{-(r_1 + r_2) z/a}$$

benutzt, wobei $z = 1{,}6875$ folgendermaßen bestimmt wurde: Man zerlegt die Hamiltonsche Funktion H in zwei Glieder, nämlich $H = H_0 + H_1$, wobei

$$H_0 = \frac{h^2}{8\pi^2 m}(\Delta_1 + \Delta_2) + e^2(2 - k)\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right).$$

H_1 wird

$$H_1 = k\left(\frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2}\right) - \frac{e^2}{r_{12}}$$

und kann als Störungsglied aufgefaßt werden**. Dann wird k so gewählt, daß das Störungsintegral $H_{11} = \int H_1 \psi_{12} \tilde{\psi}_{12} d\tau$ Null sei.

Mit dieser Funktion, welche z. B. als Wert des Ionisierungspotentials 23 Volt gibt, welcher nur 5% vom experimentell gefundenen Werte abweicht, führt die Behandlung des Problems zu Ergebnissen, welche, wenn

---

* J. C. Slater, The normal state of Helium. Phys. Rev. **32**, 349, 1927.
** Siehe E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 352, 1929.

sie nicht sehr genau sein können, doch den Gesamtverlauf gut wiedergeben können.

2. He—H-Problem. In diesem Falle lautet die Schrödingersche Gleichung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\sum_1^3{}_i \Delta_i \Psi + \left(E - \frac{2e^2}{R} - \sum_1^3{}_{i>k}\frac{e^2}{r_{ik}} + \sum_1^3{}_i \frac{2e^2}{r_{ai}} + \sum_1^3{}_k \frac{e^2}{r_{bk}}\right)\Psi = 0, \quad (1)$$

und die ungestörte E-Funktion $\Psi = \psi_{12}\varphi_3$ ist dreifach entartet.

Jetzt, um die Störungsmethode anzuwenden, schreiben wir denjenigen Bestandteil der potentiellen Funktion, welcher dem Störungspotential entspricht:

$$V = \frac{2e^2}{R} + \sum_1^3{}_{i>k}\frac{e^2}{r_{ik}} - ke^2\left(\frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{2a}}\right) - \frac{2e^2}{r_{3a}} - e^2\left(\frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{2b}}\right).$$

Dann lautet die Säkulargleichung:

$$\begin{vmatrix} T_E - \varepsilon, & T_P - \varepsilon S, & T_P - \varepsilon S, \\ T_P - \varepsilon S, & T_E - \varepsilon, & T_P - \varepsilon S, \\ T_P - \varepsilon S, & T_P - \varepsilon S, & T_E - \varepsilon, \end{vmatrix} = 0. \quad (2)$$

Ihre Wurzeln sind $E_3 = \dfrac{T_E + 2T_P}{1+2S}$ einfach, und entspricht dem Symmetrieschema 3 (sie ist nach dem Pauliprinzip auszuschließen); $E_{2+1} = \dfrac{T_E - T_P}{1-S}$ doppelt, die einzige realisiert, entspricht einer Abstoßungskraft.

Die zugehörigen normierten Eigenfunktionen sind:

$$\Psi_1(\overline{1\,2\,3}) = \frac{1}{\sqrt{3(1+2S)}}[\psi_{12}\varphi_3 + \psi_{23}\varphi_1 + \psi_{31}\varphi_2],$$

$$\begin{cases} \Psi_2(1\,2\,3) = \dfrac{1}{\sqrt{2(1-S)}}\{\psi_{12}\varphi_3 - \psi_{13}\varphi_2\}, \\ \Psi_3(1\,2\,3) = \dfrac{1}{\sqrt{2(1-S)}}\{\psi_{12}\varphi_3 - \psi_{23}\varphi_1\}. \end{cases}$$

Die Größen T_E und T_P haben die folgende Bedeutung:

$$T_E = \int \psi_{12}\varphi_3 V \tilde{\psi}_{12}\tilde{\varphi}_3 d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 = 2e^2\left[\frac{1}{R} + A_1 - B_1 - B_3\right];$$

$$T_P = e^2\left[D + \sqrt{S}\left(2A_2 + \frac{2\sqrt{S}}{R} - \left\{\frac{k\,2\sqrt{S}}{a} + 2C_1 + kC_1 + C_2 + \sqrt{S}B_2\right\}\right)\right]$$
$$= \int \psi_{12}\varphi_3 V \tilde{\varphi}_1 \psi_{23} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3$$

mit

$$A_1 = \int \frac{\varphi_1^2\,\varphi_2^2}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2 = \frac{1}{a\varrho}\Big\{1 - e^{-2\varrho}(\varrho+1) - \frac{z}{4(1-z^2)}\Big[e^{-2\varrho}\Big(\varrho^2 + \frac{2\varrho}{1-z} + \frac{2}{(1-z)^2}\Big) - e^{-2z\varrho}\Big(\varrho^2 - \frac{2\varrho}{1-z} + \frac{2}{(1-z)^2}\Big) + \Big(e^{-2z\varrho} - e^{-2\varrho}\Big)\Big(\varrho^2 + \frac{2\varrho}{1+z} + \frac{2}{(1+z)^2}\Big)\Big] - \frac{e^{-2z\varrho}}{(z^2-1)^2} - e^{-2\varrho}\Big(\frac{\varrho}{z^2-1} - \frac{1}{(z^2-1)^2}\Big)\Big\},$$

$$A_2 = \int \frac{\varphi_1^2\,\psi_2\,\varphi_2}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2 = \frac{z^{3/2}}{a\varrho}\Big\{-4e^{-\varrho}\Big(\frac{\varrho}{1-z^2} + \frac{2}{(1-z^2)^2}\Big) + e^{-z\varrho}\frac{8}{(1-z^2)^2} - \frac{8e^{-3z\varrho}}{(1-9z^2)^2} + 4e^{-\varrho}\Big(\frac{\varrho}{1-9z^2} + \frac{2}{(1-9z^2)^2}\Big) - \frac{z}{(1-9z^2)}\Big[e^{-\varrho}\Big(\varrho^2 + \frac{4\varrho}{1-3z} + \frac{8}{(1-3z)^2}\Big) - e^{-3z\varrho}\Big(\varrho^2 - \frac{4\varrho}{1-3z} + \frac{8}{(1-3z)^2}\Big) + (e^{-3z\varrho} - e^{-\varrho})\Big(\frac{8}{(1+3z)^2} + \frac{4\varrho}{1+3z} + \varrho^2\Big)\Big]\Big\},$$

$$B_1 = \int \frac{\varphi_1^2}{r_{\mathrm{H},1}}\,d\tau_1 = \frac{1}{a\varrho}[1 - e^{-2z\varrho}(1+z\varrho)],$$

$$B_2 = \int \frac{\varphi_1^2}{r_{\mathrm{He},1}}\,d\tau_1 = \frac{1}{a\varrho}[1 - e^{-2\varrho}(1+\varrho)],$$

$$C_1 = \int \frac{\varphi_1\,\psi_1}{r_{\mathrm{He},1}}\,d\tau_1 = \frac{4z^{3/2}}{a\varrho}\Big[e^{-z\varrho}\frac{2}{(1-z^2)^2} - e^{-\varrho}\Big(\frac{\varrho}{z^2-1} + \frac{2}{(z^2-1)^2}\Big)\Big],$$

$$\sqrt{S} = \int \psi_1\,\varphi_1\,d\tau_1 = \frac{z^{3/2}}{[1-z^2]\varrho}\Big[e^{-\varrho}\Big\{\varrho^2 + \frac{4}{1-z}\varrho + \frac{8}{(1-z)^2}\Big\} - e^{-2\varrho}\Big\{\varrho^2 - \frac{4\varrho}{1-z} + \frac{8}{(1-z)^2}\Big\} + [e^{-z\varrho} - e^{-\varrho}]\Big[\frac{8}{(1+z)^2} + \frac{4}{1+z}\varrho + \varrho^2\Big]\Big],$$

$$C_2 = \int \frac{\psi_1\,\varphi_1}{r_{\mathrm{H},1}} = \frac{4z^{3/2}}{a\varrho}\Big[e^{-\varrho}\frac{2z}{(1-z^2)^2} - e^{-z\varrho}\Big(\frac{\varrho}{z^2-1} + \frac{2z}{(z^2-1)^2}\Big)\Big].$$

Im vorliegenden Falle haben die Integrale keine so einfache Gestalt wie in dem Falle 2 H-Atome, weil hier die Kerne verschieden sind. Die Integrale, bei denen der Faktor $\varphi_1\widetilde{\varphi}_1$ vorkommt, sind leicht auszuwerten, wenn man den Ausdruck für das Potential einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung benutzt; dagegen war es mir nicht möglich, das Integral

$$D = \int \frac{\psi_1 \widetilde{\varphi}_1 V \widetilde{\psi}_2 \varphi_2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

auszuführen, weil in diesem Falle wir das Potential für eine Ladungsverteilung $e^{-(r_1+sp_1)/a}$ (r, p Abstand von den zwei Kernen) nicht kennen und man mit dem Verfahren von Sugiura nicht zum Ziele gelangt. Wir haben eine Abschätzung gemacht in der folgenden Weise:

$$D = \int \frac{\psi_1 \widetilde{\varphi}_1 V \varphi_2 \widetilde{\psi}_2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \int \psi_1 \widetilde{\varphi}_1 \widetilde{\psi}_2 \varphi_1 d\tau_1 d\tau_2 \frac{\int \frac{\varphi_1^* \widetilde{\psi}_1^* \varphi_2^* \widetilde{\psi}_1^*}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2}{\int \psi_1^* \widetilde{\varphi}_1^* \varphi_2^* \widetilde{\psi}_2^* d\tau_1 d\tau_2},$$

wobei war

$$\psi_1^z = \frac{z^{*3/2}}{\sqrt{a^3\pi}} e^{-\frac{z^* r}{a}} \quad \text{mit} \quad z^* = \frac{1+z}{2}.$$

Der Fehler, wie im ungünstigsten Falle $R = 0$ leicht zu zeigen ist, dürfte nicht größer sein als 5%.

Die Ergebnisse unserer Rechnungen sind in den Diagrammen enthalten, die zeigen, daß es in dieser ersten Näherung für die Lösung E_{2+1} nur Abstoßung gibt.

3. Mit derselben Methode habe ich das Problem von zwei He-Atomen behandelt, das bietet keine Schwierigkeit, wenn man die allgemeine Formel von London†, durch die Gruppentheorie abgeleitet:

$$E_\lambda = \frac{\sum_R {}^\lambda X^R T^R_{kk}}{\sum_{1 \cdots N!} {}^\lambda X^R \Delta^R_{kk}},$$

benutzt. Das Störungspotential wird jetzt:

$$V = \frac{4e^2}{R} + \sum_{i>k} \frac{e^2}{r_{ik}} - ke^2\left(\frac{1}{r_{a,1}} + \frac{1}{r_{a,2}} + \frac{1}{r_{b,3}} + \frac{1}{r_{b,4}}\right)$$

$$- 2e^2\left(\frac{1}{r_{b,1}} + \frac{1}{r_{b,2}} + \frac{1}{r_{a,3}} + \frac{1}{r_{a,4}}\right),$$

† F. London, ZS. f. Phys. **50**, 30. [Die frühere Behandlung von W. Heitler und F. London (ZS. f. Phys. **44**, 455) war nicht ganz richtig.]

und die drei Lösungen, welche den drei Symmetrieschemen entsprechen, lauten:

$$E_4 = \frac{T_E + 4\,T_P + T_S}{1 + 4\,S + S^2}$$

einfach;

$$E_{3+1} = \frac{T_E - T_S}{1 - S^2}$$

dreifach;

$$E_{2+2} = \frac{T_E - 2\,T_P + T_S}{(1 - S)^2}$$

doppelt.

Die zugehörigen normierten Eigenfunktionen sind:

$$\Psi(\overline{1\,2\,3\,4}) = \frac{1}{\sqrt{6\,(1+4\,S+S^2)}}\{\psi_{12}\varphi_{34} + \psi_{13}\varphi_{24} + \psi_{32}\varphi_{14} + \varphi_{12}\psi_{34} + \varphi_{13}\psi_{24} + \varphi_{32}\psi_{14}\},$$

$$\begin{cases} \Psi(\overline{1\,2\,3},4) \\ = \frac{1}{\sqrt{6\,(1-S^2)}}\{\psi_{12}\varphi_{34} - \varphi_{12}\psi_{34} + \psi_{13}\varphi_{24} - \psi_{24}\varphi_{13} + \psi_{23}\varphi_{14} - \varphi_{23}\psi_{14}\}, \\ \Psi(\overline{2\,3\,4},1) \\ = \frac{1}{\sqrt{6\,(1-S^2)}}\{\psi_{12}\varphi_{34} - \varphi_{12}\psi_{34} + \psi_{14}\varphi_{32} - \varphi_{14}\psi_{32} + \varphi_{42}\psi_{31} - \psi_{42}\varphi_{31}\}, \\ \Psi(\overline{4\,3\,1},2) \\ = \frac{1}{\sqrt{6\,(1-S^2)}}\{\psi_{12}\varphi_{34} - \varphi_{12}\psi_{34} + \psi_{32}\varphi_{14} - \varphi_{32}\psi_{14} + \psi_{42}\varphi_{13} - \varphi_{42}\psi_{13}\}, \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Psi(\overline{1\,2},\overline{3\,4}) \\ = \frac{1}{2\,(1-S)}\{\psi_{12}\varphi_{34} - \psi_{14}\varphi_{23} - \psi_{23}\varphi_{14} + \psi_{34}\varphi_{12}\}, \\ \Psi(\overline{1\,4},\overline{2\,3}) \\ = \frac{1}{2\,(1-S)}\{\psi_{41}\varphi_{23} + \psi_{23}\varphi_{41} - \psi_{43}\varphi_{12} - \psi_{12}\varphi_{43}\}. \end{cases}$$

Hier bedeutet:

$$T_E = \int \psi_{12}\varphi_{34}\tilde{\psi}_{12}\tilde{\varphi}_{34}V\,d\tau = 4\,e^2\left(\frac{1}{R} + N - 2\,M\right),$$

$$T_P = \int \psi_1^2\varphi_3^2\psi_2\varphi_2\psi_4\varphi_4 V\,d\tau = S\left(\frac{4}{R} + N - 4\,M - \frac{2\,kz}{a}\right) + 2\,k\sqrt{S}\,P - 4\sqrt{S}\,(P - O) + Q,$$

$$T_S = \int \psi_{13}\varphi_{12}\tilde{\varphi}_{24}\tilde{\psi}_{34}V\,d\tau = 2\,e^2 S\left[\frac{2\,S}{R} - 3\cdot Q - (4 + 2\,k)\sqrt{S}\,P\right];$$

die Integrale sind alle schon bekannt:

$$S = \int \psi_{12}\,\varphi_{12}\,d\tau_1\,d\tau_2, \qquad N = \int \frac{\psi_1^2\,\varphi_2^2}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2, \qquad M = \int \frac{\psi_1^2}{r_{b1}}\,d\tau_1,$$

$$Q = \int \frac{\psi_{12}\,\varphi_{12}}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2, \quad P = \int \frac{\psi_1\,\varphi_1}{r_{b1}}\,d\tau_1, \quad O = \int \psi_1^2\,\psi_2\,\varphi_2\,\frac{1}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2.$$

Ich habe das Resultat meiner Berechnungen in den Kurven der nebenstehenden Figur eingezeichnet. Es ist zu bemerken, daß die Werte von E_{2+2} ziemlich gut (in dem Bereich Abstände größer als 1 Å) mit den von Slater übereinstimmen; E_{3+1} wird in großer Entfernung negativ.

Um diese Rechnung, die für große Abstände der Atome als erste Näherung nur einen sehr kleinen Teil der Wechselwirkung enthält, zu vervollständigen, wollen wir versuchen, die Polarisationskräfte abzuschätzen.

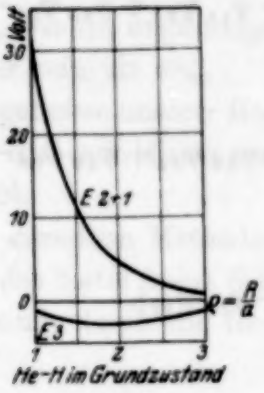


Fig. 1.

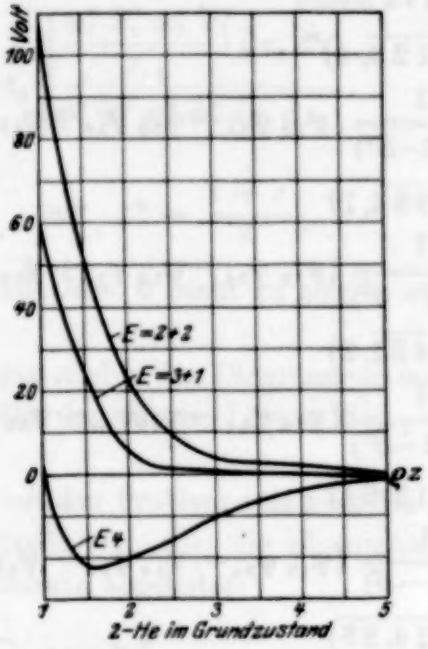


Fig. 2.

4. Die Störungsrechnung zweiter Ordnung ist, wie Eisenschitz und London gezeigt haben*, eine konsequente Methode, um die Polarisationskräfte zu behandeln. Aber dies stellt in unserem Falle nicht den einfachsten Weg dar; wir können vielmehr eine Methode angeben, welche zu ziemlich genauen Resultaten führt. Die Störung, welche davon herrührt, daß die Elektronen des ersten Atoms sich im elektrischen Felde befinden, welches von den Elektronen des zweiten Atoms verursacht wird, kann als

* R. Eisenschitz und F. London, ZS. f. Phys. **60**, 517, 1930.

Starkeffekt zweiter Ordnung aufgefaßt werden. Die Störungsenergie ist dann gegeben durch

$$E_2 = -\sum_0^\infty{}_{ik} \frac{V_{0,ik} \bar{V}_{0,ik}}{E_{ik} - E_{00}} = -\frac{\Sigma_{ik} V_{0,ik} \bar{V}_{0,ik}}{E_k - E_0 + E_i - E_0}, \tag{1}$$

wobei die Größen $V_{0,ik}$ (wir wollen zuerst den Fall zweier H-Atome behandeln) die folgende Gestalt haben:

$$V_{0,ik} = e^2 \int \frac{-3\,(r \cdot R)\,(r_2 R) + (r, r_2)\,R^2}{R^5}\, \psi_0^{(1)} \varphi_0^{(2)} \cdot \bar{\psi}_i^{(1)} \bar{\varphi}_k^{(2)}\, d\tau_1\, d\tau_2,$$

oder, wenn die x-Achse durch die Kerne gelegt ist:

$$V_{0,ik} = e^2 \int \frac{-2\,x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2}{R^5}\, \psi_0^{(1)} \bar{\varphi}_k^{(2)} \bar{\psi}_i^{(1)} \varphi_0^{(2)}\, d\tau_1\, d\tau_2. \tag{2}$$

Jetzt wollen wir folgende Vernachlässigung machen (dies wird die einzige Vernachlässigung sein, die wir machen müssen):

$$E_2 \leq \Sigma_{ik} \frac{V_{0,ik}^2}{2\,(E_0 - E_i)}. \tag{3}$$

Entwickelt man die Funktion $(x\psi_0)$ nach den ψ_i:

$$(x\psi_0) = \sum_0^\infty{}_i X_{0i} \psi_i,$$

und noch:

$$(y\psi_0) = \sum_0^\infty{}_i Y_{0,i} \psi_i, \qquad (z\psi_0) = \sum_0^\infty{}_i Z_{0i} \psi_i,$$

so findet man für $V_{0,ik}$ und E_2 den folgenden Ausdruck:

$$V_{0,ik} = \frac{e^2}{R^3}\,(-2\,X_{0,i}^{(1)} X_{0k}^{(2)} + Y_{0i}^{(1)} Y_{0k}^{(2)} + Z_{0i}^{(1)} Z_{0k}^{(2)}), \tag{2'}$$

$$E_2 = \frac{e^4}{R^6} \sum_{ik} \frac{1}{2\,(E_0 - E_i)}\,(-2\,X_{0i}^{(1)} X_{0k}^{(2)} + Y_{0i}^{(1)} Y_{0k}^{(2)} + Z_{0i}^{(1)} Z_{0k}^{(2)})^2. \tag{3'}$$

Aber die Produkte

$$(xy) = \Sigma X_{0i} Y_{0i}; \qquad (xz) = \Sigma X_{0i} Z_{0i} \ldots$$

verschwinden aus Symmetriegründen, und außerdem gilt

$$\bar{x}^2 = \Sigma X_{0i}^2 = \bar{y}^2 = \bar{z}^2;$$

wenn wir also über k summieren, so wird

$$E_2 = \frac{6\,e^4}{2\,R^6}\, \bar{X}^{2(2)} \sum_1^\infty{}_i \frac{X_{0i}^{(1)2}}{(E_0 - E_i)};$$

um jetzt noch über i zu summieren, wenden wir den Ausdruck für die elektrische Polarisationskonstante (s. z. B. Born-Jordan, Quantenmechanik, S. 212) an:

$$-\frac{1}{2}\alpha = \sum_i{}' \frac{e^2 X_{0i}^2}{E_0 - E_i},$$

und erhalten

$$-E_2 \leq \frac{3}{2}\frac{\overline{x^2}}{R^6}\alpha e^2. \tag{4}$$

Setzt man statt α und x^2 ihre Werte ($\alpha = 4{,}5\, a_0^3$ für Wasserstoff), so bekommen wir

$$-E_2 < \frac{e^2}{a_0}\frac{6{,}75}{\varrho^6} \quad \left(\text{London und Eisenschitz: } E_2 = -\frac{e^2}{a_0}\frac{6{,}47}{\varrho^6}\right).$$

Um diese Methode für zwei He-Atome anzuwenden, brauchen wir in den obigen Formeln x_1 und x_2 durch $(x_1 + x_2)$ und $(x_3 + x_4)$ zu ersetzen. In der Beziehung (4) bleibt $\overline{(x_1 + x_2)^2}$ unbekannt; wir wollen näherungsweise $\overline{(x_1 + x_2)^2} \simeq \bar{x}_1^2 + \bar{x}_2^2 = 20{,}7\, a_0^2$ setzen (in Wirklichkeit vermindert die Polarisation diese Werte), und wir erhalten

$$-E_2 \leq 2{,}8\frac{Rh}{\varrho^6} \text{ (mit einem wahrscheinlichen Fehler von 8\%)}.$$

Wir gewinnen also einen Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie, welcher sich zusammensetzt aus der oben erhaltenen (abstoßenden) homöopolaren Energie und aus der (anziehenden) Polarisationsenergie. Aus dem Minimum der ganzen Wechselwirkungsenergie bestimmen wir den Atomabstand im flüssigen Helium. Die numerische Rechnung liefert $5{,}9\, a_0$ (Slater gibt $5{,}6\, a_0$) mit guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert $6{,}5\, a_0$.

Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Dr. London für seine Anregungen und meinem Freunde Dr. E. Majorana für seine Ratschläge hier meinen Dank auszusprechen.

Leipzig, Institut für Theoretische Physik.

Lösung der Diracschen Gleichungen ohne Spezialisierung der Diracschen Operatoren.

Von **Fritz Sauter**, zurzeit in München.

(Eingegangen am 24. Mai 1930.)

Es wird eine Methode angegeben, die die Diracschen Gleichungen zu lösen gestattet, ohne eine spezielle Darstellung für die Diracschen Operatoren zu benötigen. Die Methode wird auf spezielle Probleme (Elektron im feldfreien Raum, Keplerproblem, Zeemaneffekt) angewandt*.

I. Problemstellung. Die Diracsche Theorie des Elektrons erhält ihren spezifischen Charakter durch das Auftreten von Operatoren γ_ν, die den Relationen

$$\gamma_\nu^2 = 1,\ \gamma_\nu\gamma_\mu + \gamma_\mu\gamma_\nu = 0 \quad (\mu \neq \nu) \tag{1}$$

genügen. Dirac** hat gezeigt, daß diese Beziehungen durch gewisse vierreihige Matrizen erfüllt werden können und stellt daher die γ_ν als solche Matrizen dar. Die Relationen (1) lassen sich jedoch auch durch mehr als vierreihige*** Matrizen befriedigen; prinzipiell besteht außerdem die Möglichkeit, daß es auch andere Rechengrößen**** gibt, die an die Stelle der γ_ν treten können.

Durch diese Mannigfaltigkeit in der Darstellungsmöglichkeit für die Diracschen Operatoren wird die prinzipielle Frage nahegelegt: Erhält man bei der Auswertung der Diracschen Gleichungen stets die gleichen Ergebnisse (Energieniveaus, Auswahlregeln usw.) unabhängig von der speziellen Darstellung der γ_ν? Ferner bedarf die Tatsache, daß man bei Lösung der Diracschen Gleichungen unter Verwendung von vierreihigen Matrizen stets zwei linear unabhängige Lösungen erhält, bei Verwendung achtreihiger Matrizen jedoch deren vier, einer näheren Untersuchung.

Im folgenden soll versucht werden, diese Fragen dadurch zu beantworten, daß eine Methode angegeben wird, die die Diracschen Gleichungen ohne Verwendung einer speziellen Darstellung für die Operatoren zu lösen

---

* Zusatz bei der Korrektur: Nach Abschluß der Arbeit erschienen Untersuchungen von G. Temple (Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 339 und 349, 1930), in denen ebenfalls die Feinstrukturformel beim Keplerproblem ohne Spezialisierung der γ_ν abgeleitet wird. Da die hier gebrachte Methode von der dort angewandten wesentlich abweicht, andererseits auch die Anwendung auf ein beliebiges Problem gestattet, möchte sie hiermit doch der Öffentlichkeit übergeben werden.

** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 610, 1928.

*** So ersetzt E. Madelung (ZS. f. Phys. **54**, 303, 1929) die Diracschen Gleichungen durch ein System von acht Gleichungen, welches sich aus jenen dadurch ableiten läßt, daß man die γ_ν durch gewisse achtreihige Matrizen darstellt.

**** Z. B. höhere komplexe Einheiten; vgl. C. Lanczos (ZS. f. Phys. **57**, 447, 1929), der für die γ_ν Quaternioneneinheiten einführt.

gestattet. Die Frage nach der Natur der Operatoren bleibt hierbei offen —, daß es solche Operatoren überhaupt gibt, hat bereits Dirac gezeigt; die Methode stützt sich lediglich auf die Relationen (1). Ihr Prinzip soll im nächsten Kapitel erklärt werden, während sich die weiteren Kapitel mit der Durchrechnung spezieller Probleme befassen.

II. Prinzip der Lösungsmethode. Die Methode beruht im wesentlichen auf folgender Tatsache*: Aus den vier Diracschen Operatoren kann man durch wiederholte Multiplikation ein System von 16 Operatoren bilden:

$$\left.\begin{array}{l} 1, \\ \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4, \\ \gamma_1\gamma_2, \gamma_1\gamma_3, \gamma_1\gamma_4, \gamma_2\gamma_3, \gamma_2\gamma_4, \gamma_3\gamma_4, \\ \gamma_1\gamma_2\gamma_3, \gamma_1\gamma_2\gamma_4, \gamma_1\gamma_3\gamma_4, \gamma_2\gamma_3\gamma_4, \\ \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4. \end{array}\right\} \qquad (2)$$

Dieses System besitzt offenbar Gruppencharakter, indem das Produkt zweier in ihm enthaltener Operatoren wieder — abgesehen vom Vorzeichen — einen Operator des Systems darstellt.

Die in (2) angegebenen Operatoren sind, wie man auf Grund der Relationen (1) leicht zeigen kann, voneinander linear unabhängig; ein Linearaggregat aus ihnen kann nur dann verschwinden, wenn sämtliche Koeffizienten der Operatoren verschwinden.

Die Lösung einer Gleichung vom Charakter der Diracschen Gleichungen läßt sich nun auf folgende Weise finden: Man setzt die gesuchte Funktion als Summe aus den Operatoren des Systems (2) mit vorerst noch unbestimmten Koeffizienten an. Führt man diesen Ansatz in die Gleichung ein, so erhält man wegen des Gruppencharakters des Systems (2) wieder eine Summe aus Operatoren des Systems. Diese Summe kann wegen der linearen Unabhängigkeit der Operatoren nur dann verschwinden, wenn alle Faktoren der in ihr auftretenden Operatoren einzeln verschwinden. Man erhält auf diese Weise 16 gewöhnliche, d. h. keine Operatoren mehr enthaltende Gleichungen für die 16 unbestimmten Koeffizienten im Ansatz für die gesuchte Funktion, durch deren Lösung man auch die Lösung der Diracschen Gleichung gewinnt. Prinzipiell kann man daher auf diese Weise jede Diracsche Gleichung durch Zurückführung auf gewöhnliche Gleichungen lösen, ohne eine spezielle Annahme über die Natur der Operatoren machen zu müssen.

* J. v. Neumann, ZS. f. Phys. **48**, 868, 1928; H. Tetrode, ebenda **50**, 336, 1928; A. S. Eddington, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 524, 1928; **126**, 696, 1930; G. Temple, ebenda **127**, 339. 1930.

Zu beachten ist, daß eine Lösung einer Gleichung Lösung bleibt, wenn man sie mit einem willkürlichen konstanten Operator von rechts (bei der transponierten Gleichung von links) multipliziert. Lösungen, die man auf diese Weise auseinander ableiten kann, sind zwar im allgemeinen voneinander linear unabhängig, jedoch insofern nicht wesentlich verschieden, als sie offenbar die gleichen Eigenwerte besitzen und zu den gleichen Auswahlregeln führen.

Als einfachstes Beispiel zur Erläuterung der angegebenen Methode soll die Gleichung

$$(\gamma_1 + i\gamma_2)\,\psi = 0$$

gelöst werden. Es genügt hier offenbar, für ψ den Ansatz zu machen:

$$\psi = a + b\gamma_1 + c\gamma_2 + d\gamma_1\gamma_2.$$

Führt man ihn in die Gleichung ein, so erhält man die Relationen

$$c = ib, \quad d = -ia;$$

daher nimmt ψ die Form an:

$$\psi = a\,(1 - i\gamma_1\gamma_2) + b\,(\gamma_1 + i\gamma_2) = (\gamma_1 + i\gamma_2)\,(a\gamma_1 + b).$$

Da a und b unbestimmt bleiben, kann man $a = 0$, $b = 1$ setzen und erhält so den wesentlichen Bestandteil $\gamma_1 + i\gamma_2$ der Lösung. Die allgemeine Lösung ergibt sich dann dadurch, daß man ψ mit einem beliebigen Operator Γ von rechts multipliziert:

$$\psi = (\gamma_1 + i\gamma_2)\,\Gamma$$

(der Faktor $a\gamma_1 + b$ kann als in Γ aufgenommen betrachtet werden).

Es muß hier bemerkt werden, daß nicht jede Gleichung eine (nicht triviale) Lösung besitzt. Es sei die Gleichung

$$(p\gamma_1 + q\gamma_2)\,\psi = 0$$

mit den konstanten Koeffizienten p und q vorgelegt. Multipliziert man sie von links mit $p\gamma_1 + q\gamma_2$, so erhält man

$$(p^2 + q^2)\,\psi = 0.$$

Ist $p^2 + q^2$ von Null verschieden, so besitzt die Gleichung nur die triviale Lösung $\psi = 0$. Zur Existenz einer nicht trivialen Lösung ist daher das Verschwinden von $p^2 + q^2$ erforderlich, also $q = \pm ip$ (siehe den oben behandelten Fall). Auf die gleiche Bedingung zwischen p und q wird man natürlich auch bei Verwendung des obigen Ansatzes für ψ geführt; man erhält in diesem Falle vier Gleichungen zwischen a, b, c und d, die nur dann miteinander verträglich sind, wenn $p^2 + q^2 = 0$ ist.

III. Elektron im feldfreien Raum. Auf Grund der Ausführungen des letzten Kapitels ist das Problem des Elektrons ohne Einwirkung eines äußeren Kraftfeldes leicht zu lösen. Seine Differentialgleichung lautet:

$$\left\{\gamma_1\frac{\partial}{\partial x} + \gamma_2\frac{\partial}{\partial y} + \gamma_3\frac{\partial}{\partial z} + \frac{\gamma_4}{ic}\frac{\partial}{\partial t} - \frac{2\pi}{h}\,mc\right\}\psi = 0. \qquad (3)$$

Da alle Koordinaten zyklisch auftreten, kann man für ψ den Ansatz machen:

$$\psi = u \cdot \exp \frac{2\pi i}{h} (p_x \cdot x + p_y \cdot y + p_z \cdot z + Et). \tag{4}$$

Durch Einsetzen in die Differentialgleichung (3) ergibt sich für die Konstante u die Bestimmungsgleichung

$$\left\{\gamma_1 p_x + \gamma_2 p_y + \gamma_3 p_z + \gamma_4 \frac{E}{ic} + imc\right\} u = 0. \tag{5}$$

Durch linksseitige Multiplikation mit

$$\left\{\gamma_1 p_x + \gamma_2 p_y + \gamma_3 p_z + \gamma_4 \frac{E}{ic} - imc\right\}$$

erhält man daraus

$$\left\{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 - \frac{E^2}{c^2} + m^2 c^2\right\} u = 0, \tag{6}$$

aus der sich als Lösbarkeitsbedingung das notwendige Verschwinden des Klammerausdrucks ergibt; dies ist gerade die bekannte relativistische Beziehung zwischen Energie und Impuls eines freien Elektrons*. Die Lösung von (5) lautet dann:

$$u = \left\{\gamma_1 p_x + \gamma_2 p_y + \gamma_3 p_z + \gamma_4 \frac{E}{ic} - imc\right\} \Gamma. \tag{7}$$

Durch Einführung dieses Ausdrucks in (4) erhält man die allgemeine Lösung der Differentialgleichung (3), welche, wie es sein muß, eine ebene Welle darstellt. Von Wichtigkeit ist der Umstand, daß das Problem des freien Elektrons nur eine wesentliche Lösung besitzt; alle Lösungen lassen sich auf Grund von (7) aus einer Lösung durch Multiplikation mit einem konstanten Operator Γ ableiten. Auf diese Tatsache soll in Abschnitt VII näher eingegangen werden.

IV. Keplerproblem. Die zeitfreie Differentialgleichung des Problems $\left(\text{Zeitabhängigkeit } e^{\frac{2\pi i}{h} Et}\right)$ lautet nach Dirac:

$$\left\{\gamma_1 \frac{\partial}{\partial x} + \gamma_2 \frac{\partial}{\partial y} + \gamma_3 \frac{\partial}{\partial z} + \gamma_4 \left(\frac{\alpha Z}{r} + \varkappa E\right) - \varkappa E_0\right\} \psi = 0 \quad \left(\varkappa = \frac{2\pi}{hc}\right). \tag{8}$$

Die Anwendung der oben gegebenen „Methode der unbestimmten Koeffizienten" führt auf 16 partielle Differentialgleichungen erster Ordnung für 16 unbekannte Funktionen, deren Lösung ziemliche Schwierigkeiten bereitet. Man erhält aber Aufschluß über den Bau dieser Funktionen durch zweimalige Iterierung der Differentialgleichung (8). Es entsteht auf diese

* Vgl. die analoge Ableitung dieses Resultats bei J. v. Neumann (l. c.).

Weise nach passender Umformung eine Differentialgleichung vierter Ordnung vom Typus

$$f(\Delta^2,\ \Delta,\ \partial/\partial r,\ r)\ \psi = 0,$$

in der also (nach Einführung von Polarkoordinaten) die Polarwinkel ϑ und φ nur implizit im Lagrangeschen Differentialausdruck Δ enthalten sind; sie gehen daher in die Lösung nur in Form von Kugelflächenfunktionen ein*. Man kann also für ψ den spezielleren Ansatz machen:

$$\psi = R_0 P_{k_0}^{m_0} e^{i m_0 \varphi} + \gamma_1 R_1 P_{k_1}^{m_1} e^{i m_1 \varphi} + \gamma_2 R_2 P_{k_2}^{m_2} e^{i m_2 \varphi} + \cdots, \tag{9}$$

wobei die R_ν Funktionen von r allein sind. [Man müßte, um den allgemeinsten Ansatz zu erhalten, in (9) noch über die k_ν und m_ν summieren, doch zeigt sich, daß man bereits durch den einfachen Ansatz (9) die Differentialgleichung (8) lösen kann.]

Die weitere Aufgabe besteht darin, erstens den Zusammenhang zwischen den k_ν bzw. m_ν aufzufinden und zweitens die Differentialgleichungen für die R_ν aufzustellen. Diese Aufgabe wird wesentlich erleichtert durch Berücksichtigung der vier Beziehungen**:

$$\left.\begin{aligned}
&\left\{\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right) P_{k-1}^{m} e^{i m \varphi}\,(k+m) + \frac{\partial}{\partial z} P_{k-1}^{m+1} e^{i(m+1)\varphi}\right\} R \\
&\qquad = \left(R' + \frac{1-k}{r} R\right) P_k^{m+1} e^{i(m+1)\varphi}, \\
&\left\{\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right) P_k^{m} e^{i m \varphi}\,(k-m) - \frac{\partial}{\partial z} P_k^{m+1} e^{i(m+1)\varphi}\right\} R \\
&\qquad = -\left(R' + \frac{1+k}{r} R\right) P_{k-1}^{m+1} e^{i(m+1)\varphi}, \\
&\left\{\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right) P_{k-1}^{m+1} e^{i(m+1)\varphi} - \frac{\partial}{\partial z} P_{k-1}^{m} e^{i m \varphi}\,(k+m)\right\} R \\
&\qquad = -\left(R' + \frac{1-k}{r} R\right) P_k^{m} e^{i m \varphi}\,(k-m), \\
&\left\{\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right) P_k^{m+1} e^{i(m+1)\varphi} + \frac{\partial}{\partial z} P_k^{m} e^{i m \varphi}\,(k-m)\right\} R \\
&\qquad = \left(R' + \frac{1+k}{r} R\right) P_{k-1}^{m} e^{i m \varphi}\,(k+m).
\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

* Zu dem gleichen Ergebnis wird man natürlich auch durch zweimalige Iterierung der 16 Differentialgleichungen für die Funktionen im Ansatz für ψ geführt.

** Vgl. C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 654, 1928, insbesondere S. 668. (Man beachte die andere Normierung der Kugelfunktionen bei Darwin.)

Sie lassen sich, wenn man in ihnen die Ableitungen nach x, y, z durch solche nach r, ϑ, φ ersetzt, leicht aus den bekannten Rekursionsformlen für die zugeordneten Kugelfunktionen unter Berücksichtigung der Gleichung

$$\sin\vartheta\frac{\partial P_k^m}{\partial\vartheta}=\frac{1}{2k+1}\left\{k(k-m+1)P_{k+1}^m-(k+1)(k+m)P_k^m\right\}$$

ableiten. Sie gelten für alle Werte $-k\leqq m\leqq k-1$, wenn man die Kugelfunktionen mit negativem oberen Index in üblicher Weise durch die Relation

$$P_k^{-m}(x)=\frac{(1-x^2)^{-m/2}}{2^k\cdot k!}\frac{d^{k-m}(x^2-1)^k}{dx^{k-m}}=(-1)^m\frac{(k-m)!}{(k+m)!}P_k^m(x)\quad(11)$$

definiert.

Setzt man (9) in (8) ein, so müssen wegen der linearen Unabhängigkeit der Operatoren ihre Koeffizienten einzeln verschwinden. So ergibt sich z. B. für den Koeffizienten des Operators 1 die Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial x}R_1P_{k_1}^{m_1}e^{im_1\varphi}+\frac{\partial}{\partial y}R_2P_{k_2}^{m_2}e^{im_2\varphi}+\frac{\partial}{\partial z}R_3P_{k_3}^{m_3}e^{im_3\varphi}$$
$$+\left[\frac{\alpha Z}{r}+\varkappa E\right]R_4P_{k_4}^{m_4}e^{im_4\varphi}-\varkappa E_0R_0P_{k_0}^{m_0}e^{im_0\varphi}=0,$$

welche sich vermöge der ersten Gleichung von (10) befriedigen läßt, wenn man ansetzt:

$$k_1=k_2=k_3=k-1,\quad k_4=k_0=k;$$
$$m_1=m_2=m,\quad m_3=m_4=m_0=m+1;$$
$$R_1=-iR_2=(k+m)V,\quad R_3=V,\quad R_4=R_0=U;$$

hierbei müssen U und V der Gleichung genügen:

$$\frac{dV}{dr}+\frac{1-k}{r}V+\left[\frac{\alpha Z}{r}+\varkappa(E-E_0)\right]U=0.$$

Aus den restlichen 15 Koeffizienten folgen auf Grund dieses Ansatzes zwangläufig die übrigen Werte von R_ν, k_ν, m_ν.

In analoger Weise erhält man weitere Lösungssysteme, wenn man von einem an eine der drei übrigen Gleichungen von (10) angepaßten Ansatz für die k_0 bis k_4 usw. ausgeht. Man überzeugt sich jedoch leicht, daß sich alle Lösungssysteme, zu denen man auf diese Weise geführt wird, aus zwei wesentlich verschiedenen Lösungssystemen durch rechtsseitige Multiplikation mit bestimmten γ_ν ableiten lassen.

Diese beiden Lösungssysteme lassen sich in der Form anschreiben:

$$\left.\begin{aligned}
\psi_{\mathrm{I}} &= \{U_{\mathrm{I}}\left[P_k^{m+1} e^{i(m+1)\varphi} - \gamma_1\gamma_3 P_k^m e^{im\varphi}(k-m)\right] \\
&\quad + V_{\mathrm{I}}\left[\gamma_3 P_{k-1}^{m+1} e^{i(m+1)\varphi} + \gamma_1 P_{k-1}^m e^{im\varphi}(k+m)\right]\} \\
&\qquad \cdot (1+\gamma_4)(1+i\gamma_1\gamma_2)\,\Gamma, \\
\psi_{\mathrm{II}} &= \{U_{\mathrm{II}}\left[P_{k-1}^{m+1} e^{i(m+1)\varphi} + \gamma_1\gamma_3 P_{k-1}^m e^{im\varphi}(k+m)\right] \\
&\quad + V_{\mathrm{II}}\left[\gamma_3 P_k^{m+1} e^{i(m+1)\varphi} - \gamma_1 P_k^m e^{im\varphi}(k-m)\right]\} \\
&\qquad \cdot (1+\gamma_4)(1+i\gamma_1\gamma_2)\,\Gamma \\
&\quad (k-1 \geqq m \geqq -k,\ k \geqq 1).
\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Die U und V sind Funktionen von r allein und müssen den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{d}{dr} + \frac{1 \pm k}{r}\right) U - \left(\frac{\alpha Z}{r} + \varkappa(E+E_0)\right) V &= 0, \\
\left(\frac{d}{dr} + \frac{1 \mp k}{r}\right) V + \left(\frac{\alpha Z}{r} + \varkappa(E-E_0)\right) U &= 0
\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

genügen; hierbei bezieht sich das obere Vorzeichen bei k auf die Lösung I, das untere auf II. Die Gleichungen (13) lassen sich in bekannter Weise integrieren* und führen für beide Lösungssysteme auf die richtige Feinstrukturformel

$$E = \frac{E_0}{\sqrt{1 + \left(\dfrac{\alpha Z}{n_r + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}}\right)^2}}. \tag{14}$$

Die Lösungen der transponierten Gleichung (mit der Zeitabhängigkeit $e^{-\frac{2\pi i}{h} Et}$)

$$-\frac{\partial}{\partial x}\bar{\psi}\gamma_1 - \frac{\partial}{\partial y}\bar{\psi}\gamma_2 - \frac{\partial}{\partial z}\bar{\psi}\gamma_3 + \left[\frac{\alpha Z}{r} + \varkappa E\right]\bar{\psi}\gamma_4 - \varkappa E_0\bar{\psi} = 0 \tag{8a}$$

ergeben sich leicht durch Vergleich von (8) und (8a):

$$\left.\begin{aligned}
\bar{\psi}_{\mathrm{I}} &= \bar{\Gamma}(1+i\gamma_1\gamma_2)(1+\gamma_4)\{U_{\mathrm{I}}\left[P_k^{m+1} e^{-i(m+1)\varphi}\right. \\
&\quad \left. + \gamma_1\gamma_3 P_k^m e^{-im\varphi}(k-m)\right] - V_{\mathrm{I}}\left[\gamma_3 P_{k-1}^{m+1} e^{-i(m+1)\varphi}\right. \\
&\quad \left. + \gamma_1 P_{k-1}^m e^{-im\varphi}(k+m)\right]\}, \\
\bar{\psi}_{\mathrm{II}} &= \bar{\Gamma}(1+i\gamma_1\gamma_2)(1+\gamma_4)\{U_{\mathrm{II}}\left[P_{k-1}^{m+1} e^{-i(m+1)\varphi}\right. \\
&\quad \left. - \gamma_1\gamma_3 P_{k-1}^m e^{-im\varphi}(k+m)\right] + V_{\mathrm{II}}\left[\gamma_3 P_k^{m+1} e^{-i(m+1)\varphi}\right. \\
&\quad \left. + \gamma_1 P_k^m e^{-im\varphi}(k-m)\right]\}.
\end{aligned}\right\} \tag{12a}$$

* Vgl. C. G. Darwin, l. c.; W. Gordon, ZS. f. Phys. **48**, 11, 1928; A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband S. 334ff.; H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Kap. IV, § 40, 41.

Die in (12a) auftretenden Funktionen von r genügen ebenfalls den Differentialgleichungen (13) und stimmen daher mit den Größen U und V in (12) überein.

Man erhält also beim Keplerproblem stets zwei wesentlich verschiedene Lösungen, sowie die richtige Feinstrukturformel. Daß man auch auf die richtigen Auswahlregeln geführt wird, soll im nächsten Kapitel gezeigt werden.

V. Stromvektor und Auswahlregeln. Bekanntlich erhält man Aufschluß über die Emission von Spektrallinien durch Betrachtung der Komponenten des Stromvektors

$$S_\nu = \bar{\psi}\gamma_\nu\psi \tag{15}$$

und Auswertung gewisser Integrale über seine Komponenten. Berechnet man diese auf Grund von (15), (12) und (12a), so erhält man Ausdrücke, die nicht frei von Operatoren sind. So ergibt sich z. B. bei der Berechnung der Dichteverteilung im Zustande (n, k, m) für das System I der Ausdruck

$$S_4 = \bar{\psi}_1\gamma_4\psi_1 = 4\bar{\Gamma}(1+\gamma_4)(1+i\gamma_1\gamma_2)\Gamma\cdot(U_1^2+V_1^2)$$
$$\cdot\left((P_k^{m+1})^2+(P_k^m)^2(k-m)^2\right).$$

Man könnte geneigt sein, das Auftreten der Operatoren in den Ausdrücken für S_ν als ein Versagen der Methode anzusehen, da man gewohnt ist, die durch (15) gegebenen Ausdrücke als Darstellungen für die Strömung der Ladung im Atom anzusehen und daher zu fordern, daß die S_ν gewöhnliche Zahlen sein sollen.

Nun zeigt sich aber, daß sämtliche im Anschluß an (12) und (12a) berechneten S_ν den gleichen Bau aufweisen, der sich durch die Gleichung

$$S_\nu = 4\bar{\Gamma}(1+\gamma_4)(1+i\gamma_1\gamma_2)\Gamma\cdot\sigma_\nu \tag{16}$$

andeuten läßt; die σ_ν sind hierbei gewöhnliche, von Operatoren freie Ausdrücke. Da nun der Begriff des Stromvektors aus der Divergenzbedingung

$$\frac{\partial S_1}{\partial x}+\frac{\partial S_2}{\partial y}+\frac{\partial S_3}{\partial z}+\frac{1}{ic}\frac{\partial S_4}{\partial t}=0$$

gewonnen wurde, da ferner die σ_ν der gleichen Bedingung genügen, so ist es naheliegend, weiterhin die σ_ν als Stromkomponenten zu deuten, wodurch die oben angegebene Unstimmigkeit beseitigt ist.

Zur Bestimmung der Auswahlregeln sind diejenigen Übergänge aufzusuchen, für die die Raumintegrale über die entsprechenden σ_ν nicht verschwinden. Die etwas langwierige Rechnung soll hier unterdrückt werden, da sie nichts wesentliches Neues bringt. Die Berechnung der σ_ν führt, da diese keine Operatoren enthalten, auf die gleichen Ausdrücke, wie man sie aus der Diracschen Theorie unter Verwendung vierreihiger Matrizen erhält, und dementsprechend ergibt die Auswertung der Integrale die gleichen Auswahl- und Intensitätsregeln.

VI. Zeemaneffekt. Im vorliegenden Abschnitt soll an Hand der Durchrechnung des Zeemaneffektes gezeigt werden, in welcher Weise die Behandlung dieses und ähnlicher Probleme auf Grund der Lösungen (12) und (12a) geführt werden muß. Die hier gegebene Darstellung schließt sich aufs engste an die Darwinsche Lösung des Problems* an, so daß es genügt, hier lediglich den Gang der Rechnung zu skizzieren.

Die Differentialgleichung des Wasserstoffatoms unter dem Einfluß eines homogenen Magnetfeldes $H = H_z$ lautet:

$$\left\{\gamma_1\frac{\partial}{\partial x}+\gamma_2\frac{\partial}{\partial y}+\gamma_3\frac{\partial}{\partial z}+\frac{i\alpha H}{2e}(-\gamma_1 y+\gamma_2 x)\right.$$
$$\left.+\gamma_4\left(\frac{\alpha Z}{r}+\varkappa E\right)-\varkappa E_0\right\}\psi=0. \quad (17)$$

Für die Wellenfunktion ψ des gestörten Systems soll der Ansatz gemacht werden:

$$\psi=\sum \psi_{\mathrm{I}}\cdot a_{k,m}+\psi_{\mathrm{II}}\cdot b_{k,m}, \quad (18)$$

wobei a, b Konstante und ψ_{I}, ψ_{II} die Wellenfunktionen des ungestörten Problems darstellen; summiert soll über alle Eigenwerte k und m werden. Bei nicht extrem starken Magnetfeldern rechnet man in hinreichender Näherung, wenn man sich auf Glieder mit der gleichen Hauptquantenzahl beschränkt.

Die Einführung von (18) in (17) ergibt die Gleichung:

$$\sum\left\{\frac{i\alpha H}{2e}(-\gamma_1 y+\gamma_2 x)+\varkappa(E-E_k)\gamma_4\right\}(\psi_{\mathrm{I}}a_{km}+\psi_{\mathrm{II}}b_{km})=0. \quad (19)$$

Durch linksseitige Multiplikation von (19) mit $\overline{\psi}_{\mathrm{I}}$ bzw. $\overline{\psi}_{\mathrm{II}}$ und Integration über den ganzen Raum erhält man (nach Auswertung der Integrale über ϑ und φ und Fortlassung der gemeinsamen Faktoren) das Gleichungssystem

$$a_{km}\left\{(E-E_k)\int(U_{\mathrm{I}k}^2+V_{\mathrm{I}k}^2)r^2dr-\frac{4\alpha H}{2e\varkappa}\cdot\frac{k(2m+1)}{(2k+1)(2k-1)}\int U_{\mathrm{I}k}V_{\mathrm{I}k}r^3dr\right\}$$
$$+b_{k+1,m}\frac{\alpha H}{2e\varkappa}\cdot\frac{k+m+1}{2k+1}\int(U_{\mathrm{I}k}V_{\mathrm{II}k+1}+V_{\mathrm{I}k}U_{\mathrm{II}k+1})r^3dr$$
$$-b_{k-1,m}\frac{\alpha H}{2e\varkappa}\cdot\frac{k-m-1}{2k-1}\int(U_{\mathrm{I}k}V_{\mathrm{II}k-1}+V_{\mathrm{I}k}U_{\mathrm{II}k-1})r^3dr=0;$$

$$b_{km}\left\{(E-E_k)\int(U_{\mathrm{II}k}^2+V_{\mathrm{II}k}^2)r^2dr+\frac{4\alpha H}{2e\varkappa}\cdot\frac{k(2m+1)}{(2k+1)(2k-1)}\int U_{\mathrm{II}k}V_{\mathrm{II}k}r^3dr\right\}$$
$$+a_{k+1,m}\frac{\alpha H}{2e\varkappa}\cdot\frac{k+m+1}{2k+1}\int(U_{\mathrm{II}k}V_{\mathrm{I}k+1}+V_{\mathrm{II}k}U_{\mathrm{I}k+1})r^3dr$$
$$-a_{k-1,m}\frac{\alpha H}{2e\varkappa}\cdot\frac{k-m-1}{2k-1}\int(U_{\mathrm{II}k}V_{\mathrm{I}k-1}+V_{\mathrm{II}k}U_{\mathrm{I}k-1})r^3dr=0.$$

* C. G. Darwin, l. c.

Die näherungsweise Berechnung der restlichen Integrale kann in gleicher Weise wie bei Darwin erfolgen ($V \ll U$, $U_{1k} \sim U_{11\,k+1}$) und führt auf das Gleichungssystem

$$\left(\frac{eH}{2mc}\cdot\frac{h}{2\pi} = \omega\right)$$

$$\left.\begin{aligned} a_{km}\left(E - E_k - \frac{\omega k}{2k+1}(2m+1)\right) - b_{k+1,m}\cdot\omega\cdot\frac{k+m+1}{2k+1} &= 0,\\ b_{k+1,m}\left(E - E_{k+1} - \frac{\omega(k+1)}{2k+1}(2m+1)\right) - a_{k,m}\cdot\omega\cdot\frac{k-m-1}{2k-1} &= 0, \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

aus dem sich die Aufspaltung der Energieniveaus in üblicher Weise berechnen läßt; man erhält für sie die bekannten Voigt-Sommerfeldschen Formeln*.

VII. Diskussion der Ergebnisse. Es ist naheliegend zu fragen, ob sich die besonderen Formeln für ψ, auf die man bei Verwendung der Matrizendarstellung für die γ_ν geführt wird, aus den oben gegebenen ableiten lassen. Prinzipiell ist dies nicht möglich, da man bei Spezialisierung der γ_ν als vierreihige Matrizen in den obigen Resultaten für ψ eine vierreihige Matrix erhält, während man bei Durchrechnung des Problems auf Grund des Matrizenkalküls für ψ ein Aggregat aus vier Funktionen einführt; würde man ψ auch hier als Matrix ansetzen und berücksichtigen, daß nach Einführung in die Gleichung die resultierende Matrix gliedweise verschwinden muß, so würde man offenbar auf das gleiche Resultat geführt werden wie nach der hier angegebenen Methode.

Man kann die obige Frage jedoch auch bis zu einem gewissen Grade bejahen. Geht man von den Lösungen (12) des Keplerproblems ($\Gamma = 1$) aus und setzt für die γ_ν z. B. die bei Sommerfeld** gegebenen Matrizen ein, so ergibt sich für den in (12) auftretenden Faktor

$$(1+\gamma_4)(1+i\gamma_1\gamma_2) = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 4 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Multipliziert man mit diesem die Matrix, die an die Stelle des Ausdrucks in der geschweiften Klammer von (12) tritt, so erhält man eine Matrix, in der nur die Glieder der zweiten Spalte von Null verschieden sind. Die vier in dieser Spalte stehenden Funktionen stimmen mit den vier Funktionen

* Siehe A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 667ff.
** Derselbe, Wellenmech. Ergänzungsband S. 326ff.

für ψ überein, auf die man bei Verwendung des angeführten Satzes von Matrizen geführt wird. Analog kann man auch beim Problem des freien Elektrons die Lösung (7) dadurch auf die gewohnten Formen bringen, daß man für Γ eine Matrix mit nur einem einzigen nicht verschwindenden Glied setzt.

Offenbar ist der Unterschied zwischen der Darstellung von ψ als Matrix oder als Aggregat von vier Funktionen insofern belanglos, als nicht nur die Eigenwerte, sondern auch die durch (16) definierten Stromkomponenten σ_ν von der Darstellungsart unabhängig sind.

Weiter ist es notwendig, auf die Tatsache einzugehen, daß man beim Problem des freien Elektrons auf eine, beim Keplerproblem auf zwei wesentlich verschiedene Lösungen geführt wird; hierbei werden, um es nochmals zu betonen, als wesentlich verschieden nur solche Lösungen bezeichnet, die sich nicht auseinander durch Operatorenmultiplikation ableiten lassen; linear unabhängige Lösungen brauchen demnach, wie schon im II. Abschnitt ausgeführt wurde, nicht wesentlich verschieden zu sein. In diesem Sinne läßt sich der scheinbare Widerspruch klären, daß man beim Problem des freien Elektrons hier nur eine (wesentliche) Lösung erhält, während man bei der Verwendung vierreihiger Matrizen auf zwei (linear unabhängige) geführt wird. Letztere entsprechen zwei Lösungen, die man aus (7) durch Multiplikation mit verschiedenen Γ_1 und Γ_2 erhält. Daß hierbei gerade zwei und nicht mehr Lösungen auftreten, liegt in der Natur der vierreihigen Matrizen begründet*.

Wie bereits festgestellt wurde, sind ψ-Funktionen, die sich nur um konstante Faktoren Γ unterscheiden, als äquivalent anzusehen, da die Γ auf Grund von (16) in den Stromvektor σ_ν nicht eingehen; nur wesentlich verschiedene Lösungen können daher ein physikalisch verschiedenes Verhalten zeigen. Auf die Frage nach der Bedeutung wesentlich verschiedener Lösungen eines Problems, sowie auf den Zusammenhang dieser Frage mit der „Polarisation" von Elektronenwellen soll hier nicht eingegangen werden. Es soll lediglich gezeigt werden, daß sich auf Grund der obigen Feststellung die verschiedenartigen Resultate von Mott** und Alexandrow*** bei Behandlung scheinbar ähnlicher Probleme leicht verstehen lassen. Beide Autoren gehen von einer ebenen Elektronenwelle aus, die sie in der Form

$$\psi = a\,\psi_1 + b\,\psi_2$$

* Vgl. J. v. Neumann, l. c.
** N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 425, 1929.
*** W. Alexandrow, ZS. f. Phys. **60**, 387, 1930.

ansetzen, wobei ψ_1 und ψ_2 die beiden Wellenfunktionen für das freie Elektron auf Grund der Matrizendarstellung bedeuten. Während Alexandrow bei der Untersuchung des Verhaltens der Welle an einem Potentialsprung an der reflektierten bzw. gebrochenen Welle keine Abhängigkeit der Intensitäten vom Verhältnis* a/b findet, ergibt sich nach Mott bei der Streuung an einem Kern eine solche Abhängigkeit. Im ersten Falle sind die beiden durch ψ_1 und ψ_2 dargestellten Systeme nicht wesentlich verschieden (Problem des freien Elektrons!) und müssen sich daher bei der Reflexion und Brechung vollkommen gleich verhalten. Im zweiten Falle (Keplerproblem) liegen zwei wesentlich verschiedene Lösungen vor, die begreiflicherweise zu verschiedenen gestreuten Intensitäten führen; die beiden Lösungen sind hier nur in analoger Weise an die gleiche ψ-Funktion als einlaufende Welle angepaßt.

Zusammenfassung. Es wurde eine Methode angegeben, die die Diracschen Gleichungen zu lösen gestattet, ohne eine spezielle Darstellung für die Diracschen Operatoren zu benötigen. Sie dürfte gegenüber den bisher üblichen Methoden den Vorzug größerer Übersichtlichkeit besitzen und gestattet vor allem, den wichtigen Unterschied zwischen linear unabhängigen und wesentlich verschiedenen Lösungen klarzustellen.

Die Durchrechnung spezieller Probleme (Elektron im feldfreien Raum, Keplerproblem, Zeemaneffekt) führt auf die gleichen Resultate wie die Diracsche Theorie unter Verwendung des Matrizenkalküls. Es wurde daher der Nachweis erbracht, daß stets, d. h. bei allen Darstellungsmöglichkeiten für die Diracschen Operatoren die gleichen Resultate auftreten müssen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. A. Sommerfeld meinen wärmsten Dank aussprechen für das Interesse, das er der Durchführung dieser Untersuchungen entgegenbrachte.

Ferner gebührt mein Dank der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe, die mir durch Gewährung eines Stipendiums den Aufenthalt in München ermöglichte.

* Bekanntlich wird dieses Verhältnis nach C. G. Darwin (Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 621, 1928) mit der „Polarisation" der Elektronenwelle in Zusammenhang gebracht.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Über die Natur des explosiblen Antimons.

Von **H. v. Steinwehr** und **A. Schulze** in Charlottenburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1930.)

Zur Ergründung der Natur des explosiblen Antimons wurden Versuche angestellt, die zum Teil die Ergebnisse früherer Untersuchungen bestätigten, zum Teil neues Material zur Charakterisierung dieser eigenartigen Substanz lieferten. Insbesondere wurde durch Strukturanalyse vermittelst Röntgenstrahlen gezeigt, daß Antimon sich unter diesen Umständen in amorphem Zustand befindet, was bisher nur vermutet werden konnte.

Von Gore* wurde im Jahre 1855 eine Form des Antimons entdeckt, welche die Eigenschaft besitzt, infolge von Stoß oder Erwärmung plötzlich in einen anderen Zustand überzugehen. Dieses sogenannte explosible Antimon entsteht bei der Elektrolyse einer sauren wässerigen Lösung von $SbCl_3$ (oder des entsprechenden Bromids bzw. Jodids) an der Kathode des Bades.

Über die Natur und den Zustand dieses Körpers herrschte bisher trotz verschiedener zur Aufklärung darüber unternommener Untersuchungen ein gewisses Dunkel. Der Entdecker selbst war, wie aus seinen Äußerungen hervorgeht, im Zweifel, ob sich das explosible Antimon in amorphem Zustand befindet oder ob es sich dabei um eine Verbindung mit $SbCl_3$ handelt.

Auch Cohen und seine Mitarbeiter**, welche in drei Abhandlungen wesentliches Material zur Vermehrung unserer Kenntnisse über diese Substanz beigebracht haben, konnten keine unzweideutige Entscheidung über ihre Natur herbeiführen. Sie kamen zu dem Schluß, daß das explosible Antimon eine besondere, bei allen untersuchten Temperaturen instabile Modifikation des Antimons sei, und daß das im Niederschlag gefundene $SbCl_3$ in dem Antimon in Form einer isomorphen Mischung oder festen Lösung enthalten sei. Sie sagen darüber wörtlich***:

„Hierbei ist noch zu bemerken, daß die Stangen als solche nicht in ihrer ganzen Masse als eine metastabile Verbindung von Antimon mit einem

---

* Phil. Mag. (4) **9**, 73, 1855; Phil. Trans. of the Roy. Soc. **148**, 185, 797, 1858; **152**, 328, 1862.

** E. Cohen und W. E. Ringer, ZS. f. phys. Chem. **47**, 1, 1904; E. Cohen, E. Collins und Th. Strengers, ebenda **50**, 291, 1905; E. Cohen und Th. Strengers, ebenda **52**, 129, 1905.

*** l. c. S. 145.

Antimonhalogensalz betrachtet werden können, sondern daß es sich um eine metastabile Form des Antimons handeln muß, in welcher die besagten Verbindungen eingebettet sind. Den Beweis dafür liefert uns nicht nur die Rechnung, sondern auch die Tatsache, daß bei zunehmendem Halogensalzgehalt die Stangen sich stets schwerer zur Explosion bringen lassen."

Da die letzte Untersuchung über diesen Gegenstand aus dem Jahre 1904 stammt, erscheint es nicht aussichtslos, eine endgültige Lösung dieser Frage mit Hilfe der inzwischen bedeutend vervollkommneten Mittel der Experimentierkunst zu versuchen. Insbesondere bietet die Strukturanalyse mit Hilfe der Röntgenstrahlen ein wertvolles Hilfsmittel, das bisher in diesem Falle noch nicht herangezogen wurde.

Bevor wir zur Darstellung dieser entscheidenden Versuche übergehen, wollen wir einige andere Beobachtungen, die an dem explosiblen Antimon angestellt wurden, mitteilen, da sie, wie uns erscheint, nicht ohne Interesse sind, wenn sie auch zur Klärung der Frage nichts Wesentliches beizutragen imstande sind.

Darstellung und Verhalten des explosiblen Antimons. Für die Zwecke dieser Untersuchung wurde die Elektrolyse stets in einem Bade von $SbCl_3$ ausgeführt, zu dessen Herstellung 400 g Salz auf 1 Liter destilliertem H_2O verwendet wurden, und dem eine zur Auflösung des entstehenden Niederschlages von basischem Salz ausreichende Menge konzentrierter Salzsäure hinzugefügt wurde. Die Anode bestand aus reinstem kristallisiertem Antimon von Kahlbaum. Nach den Versuchen von Cohen und seinen Mitarbeitern* besteht der Niederschlag an der Kathode unter diesen Bedingungen stets aus explosiblem Antimon.

Die Niederschläge wurden auf Drähten aus Cu, Pt, Manganin und Graphit hergestellt. Auch auf Zn-Folie und auf flüssigem Hg wurde ein Niederschlag von explosiblem Sb erzeugt.

Mit der Zunahme der Niederschlagsmenge, also auch der Kathodenoberfläche, wurde die Stromstärke vergrößert, die z. B. bei einem 0,2 mm dicken Pt-Draht von 0,05 bis 0,5 Amp. gesteigert wurde. Um festzustellen, ob das Antimon in dem explosiblen Zustand auch als Amalgam niedergeschlagen wird, wurde Quecksilber, das kräftig gerührt wurde, als Kathode benutzt. Bei der Elektrolyse entstehen in diesem Falle zwei Phasen, ein festes und ein flüssiges Amalgam. Während das feste Amalgam durch Erhitzen zur Explosion gebracht wurde, ließ das flüssige erst beim direkten Erhitzen mit einer Gasflamme eine geringe Gasabgabe erkennen. Da diese

* l. c. S. 162.

Erscheinung auch durch Kochen des Quecksilbers zustande kommen konnte, wurde durch einen großen Tropfen des flüssigen Amalgams wiederholt ein starker Strom (bis zu 13 Amp.) hindurchgeschickt. Infolge der starken elektrischen Erwärmung zeigte sich Spratzen und Knistern, das mit der Entwicklung kleiner weißer Wölkchen verbunden war. Bei reinem Hg war diese Erscheinung ebensowenig wie bei Amalgam, das durch Zusammenschmelzen von gewöhnlichem Antimon mit Quecksilber hergestellt war, zu beobachten. Da keine weiteren Versuche mit Sb-Amalgam gemacht wurden, sollen diese Versuche, die nicht fortgesetzt wurden, nur mitgeteilt werden, ohne daß Schlußfolgerungen, für die das vorliegende Beobachtungsmaterial nicht ausreicht, daraus gezogen werden.

Explosion infolge von Erwärmung. Die bereits früher gemachte Beobachtung, daß Temperaturerhöhung allein schon zur Explosion führt, wurde bestätigt. In einem Trockenschrank mit gutem Wärmeschutz wurde eine Probe explosiblen Antimons neben einem Hg-Thermometer aufgehängt und die Temperatur mit Hilfe einer kleinen Gasflamme langsam gesteigert. Die Explosion erfolgte in drei Fällen unter üblicher Entwicklung weißer Dämpfe von $SbCl_3$ bei 97,0, 96,2 und 100,2° C, zum Teil unter vollständiger Zertrümmerung der aufgehängten Drähte, da die Explosion bei höheren Temperaturen anscheinend viel heftiger ist, als wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur durch Erschütterung veranlaßt wird.

Die von Cohen gemachte Beobachtung*, daß auf durch Explosion umgewandeltem Antimon nicht explosives Antimon niedergeschlagen wird, konnte nicht bestätigt werden. Gleichgültig, ob der Niederschlag auf gewöhnlichem oder explodiertem Antimon erfolgt, wurde jedesmal explosives Antimon erzeugt, wie im ganzen durch fünf Versuche bestätigt wurde.

Bestimmung des spezifischen Widerstandes von explosiblem Atimon. Da vorauszusehen war, daß das explosible Antimon einen erheblichen spezifischen Widerstand aufweisen würde, so wurde der Niederschlag, an dem die Messungen vorgenommen werden sollten, nicht, wie zu den anderen Versuchen auf Pt oder Cu, sondern auf Manganin erzeugt. Die Widerstandsmessungen an dem Niederschlag vor und nach der Explosion ergaben jedoch, daß auch der spezifische Widerstand des Manganins, obwohl eine ziemlich dicke Schicht auf einem Drahte von nur 0,25 mm Durchmesser niedergeschlagen wurde, viel zu klein war, um brauchbare Ergebnisse daraus ableiten zu können. Es erwies sich unter diesen

* E. Cohen und Th. Strengers, ZS. f. phys. Chem. **52**, 162, 1905.

Umständen als notwendig, den Niederschlag auf eine solche Weise zu erzeugen, daß er sich ohne Beschädigung von dem Elektrodenmetall loslösen ließ. Zu diesem Zwecke wurde ein etwa 10 cm langer und 7 mm breiter Streifen Zinkblech von 0,06 mm Dicke, nachdem er auf einer Seite galvanisch mit einer außerordentlich dünnen Cu-Schicht und auf der anderen Seite mit einer Schicht Klebwachs versehen war, als Kathode in das $SbCl_3$-Bad eingetaucht. Nachdem sich ein Niederschlag von etwa 1 mm Dicke gebildet hatte, wurde nach Entfernung der Klebwachsschicht zunächst das Zn mit Salzsäure, sodann das Cu mit Ammoniak entfernt, und der Widerstand vor und nach der Explosion gemessen. Diese an zwei Proben vorgenommenen Messungen ergaben ein Verhältnis des Widerstandes des explosiblen Sb (α) zu dem des explodierten Sb (β):

$$\frac{W\alpha}{W\beta} = 20000, \tag{1}$$

$$\frac{W\alpha}{W\beta} = 12400. \tag{2}$$

Der große Unterschied der beiden Werte erklärt sich dadurch, daß bei der Explosion das Gefüge des Materials gelockert wird, was in manchen Fällen bis zur völligen Zertrümmerung führt. Es ist demnach auch nicht zu erwarten, daß der natürlich nur roh zu ermittelnde spezifische Widerstand des explodierten Antimons genau mit dem des gewöhnlichen Antimons übereinstimmt. Er wurde dann auch größer und zwar etwa 4,5 mal so groß gefunden. Hieraus ergibt sich, daß der spezifische Widerstand des explosiblen Antimons etwa 50 bis 90 tausendmal so groß als der des gewöhnlichen Antimons anzunehmen ist.

Energieänderung bei der Zustandsänderung des Antimons. Die Wärmemenge, welche bei der Explosion des Antimons entwickelt wird, ist von Cohen* kalorimetrisch zu 19,5 cal/g bestimmt worden; derselbe Autor** hat auch die elektromotorische Kraft bestimmt, die eine galvanische Kombination mit gewöhnlichem und explosiblem Antimon als Elektroden und eine Lösung von $SbCl_3$ als Elektrolyten zeigt, und sie im Mittel von drei Versuchen zu 0,018 Volt gefunden. Die letzteren Versuche wurden hier wiederholt und ergaben bei drei Versuchen 0,014, $0{,}014_3$ und 0,015 Volt, wobei das explosible Antimon den negativen Pol der Kombination bildet.

---

* l. c. S. 159 und 160.
** l. c. S. 161.

Legt man den von Cohen gefundenen Wert der Wärmetönung sowie den von uns gefundenen für die EMK zugrunde, so ergeben sich für 1 Äquivalent (= 40,44 g Sb) folgende Energiewerte:

Wärmetönung 788 cal,

Änderung der freien Energie 332 cal.

Diese Werte in die Helmholtzsche Gleichung:

$$EF - U = T \cdot F \cdot \frac{dE}{dT}$$

eingesetzt, ergeben für die sekundäre Wärme $332 - 788 = -456$ cal und für den Temperaturkoeffizienten der EMK

$$\frac{dE}{dT} = -6{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ Volt/Grad.}$$

Weitere Beobachtungen. Der beim explosiblen Sb beobachtete große spezifische Widerstand läßt darauf schließen, daß es sich bei diesem Zustand des Antimons nicht um metallische Leitfähigkeit handelt. Da nun wegen des darin enthaltenen $SbCl_3$ elektrolytische Leitung nicht ganz ausgeschlossen ist, wurden Versuche unternommen, um festzustellen, ob eine galvanische Polarisation bei diesem Material nachweisbar wäre. Zu diesem Zwecke wurde ein Streifen explosibles Antimon von 5 cm Länge, 7 mm Breite und 1 mm Dicke mit den mittleren Näpfen eines Sechsnapfumschalters verbunden, während die beiden Näpfe auf der einen Seite mit einer Stromquelle (von 32 Volt), auf der anderen mit einem Panzergalvanometer von 10 Ω innerem Widerstand (Empfindlichkeit $25 \cdot 10^{-9}$) verbunden waren. In der folgenden kleinen Tabelle sind auf der einen Seite die polarisierenden Ströme, auf der anderen die nach dem Umlegen des Umschalters beobachteten Ausschläge des Galvanometers, die langsam zurückgehen, verzeichnet.

Pol.-Strom Amp.	Pol.-Ausschlag, Skalenteile mm
0,04	350
0,03	170
0,02	90
0,007	21
0,004	10

Dieser Versuch wurde mit einer zweiten Probe mit dem gleichen Ergebnis wiederholt. Das explosible Antimon zeigt also offenbar eine elektrolytische Leitfähigkeit.

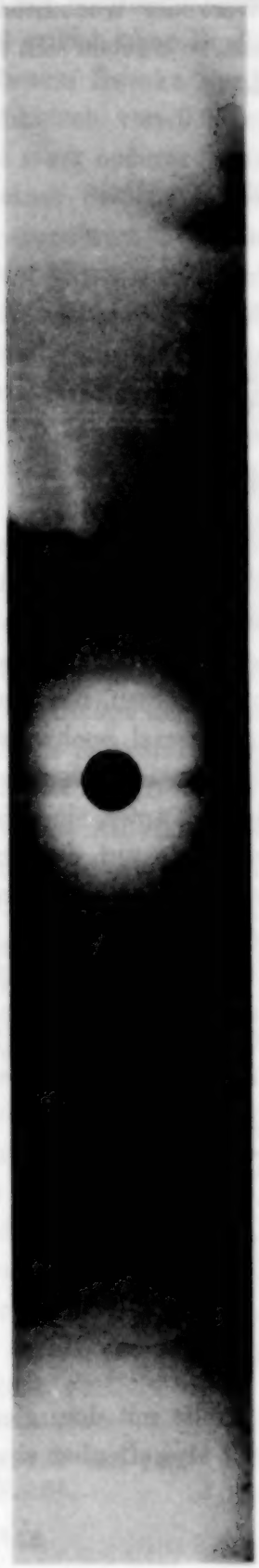


Fig. 1. Explosibles Antimon vor der Explosion.

Fig. 2. Explosibles Antimon nach der Explosion.

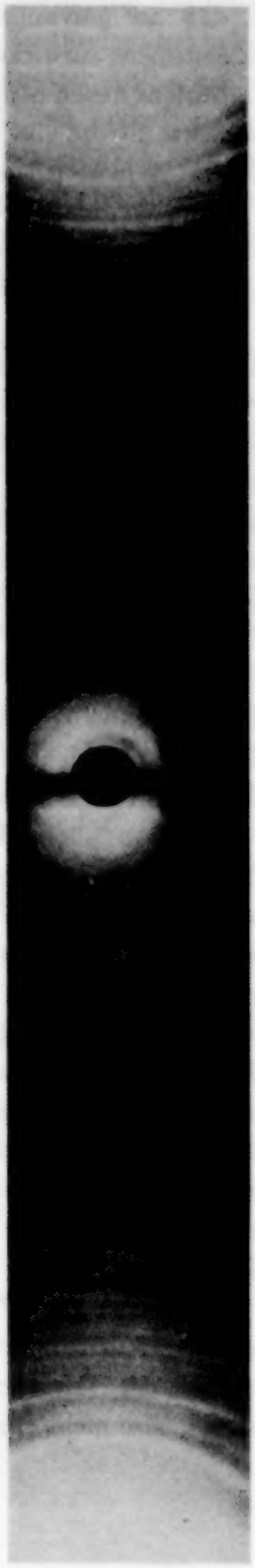


Fig. 3. Gewöhnliches Antimon.

Fig. 4. Antimontrichlorid.

Hiernach schien es nicht ausgeschlossen, daß der galvanische Strom auch auslösend auf den instabilen Zustand des Antimons einwirken könnte. Um zu versuchen, ob sich eine Explosion des Antimons durch Strom herbeiführen ließe, wurde der durch den Streifen geschickte Strom von 0,04 Amp. noch weiter vergrößert. Bei 0,06 Amp. erfolgte Explosion, die, da Erschütterungen vermieden wurden, durch den Strom veranlaßt worden sein muß. Es ist aber ausdrücklich zu betonen, daß eine Explosion infolge der Stromwärme wegen der Geringfügigkeit des angewendeten Stromes hierbei nicht in Frage kommt.

Strukturanalyse mittels Röntgenstrahlen. Zum Zwecke der Röntgenuntersuchung wurden auf drei Pt-Drähten von 0,2 mm Dicke Niederschläge von Antimon erzeugt und zusammen mit Proben gewöhnlichen Antimons und $SbCl_3$ dem Röntgenlaboratorium des Kaiser Wilhelm-Instituts für Metallforschung beim Preuß. Materialprüfungsamt übergeben, dessen Leiter Herr Dr. Sachs sich in liebenswürdiger Weise bereit erklärt hatte, die erforderlichen Aufnahmen in seinem Laboratorium ausführen zu lassen.

Es wurden vier Aufnahmen gemacht, und zwar je eine von dem explosiblen Antimon vor (Fig. 1) und nach der Explosion (Fig. 2), und je eine von gewöhnlichem Antimon (Fig. 3) und von Antimontrichlorid (Fig. 4). Aus diesen Aufnahmen ist folgendes zu entnehmen. Während das elektrolytisch niedergeschlagene Antimon vor der Explosion allein das Gitter des $SbCl_3$ zeigt, ist sein Gitter nach der Explosion mit dem des gewöhnlichen kristallisierten Antimons vollkommen identisch. Das explosible Antimon gibt demnach kein Gitter und ist daher als ein mechanisches Gemisch von amorphem Antimon und kristallisiertem $SbCl_3$ anzusehen. Ob der Gehalt des Niederschlags an Antimonhalogensalz von wesentlicher Bedeutung für das Zustandekommen des amorphen Zustandes ist, kann nicht mit Sicherheit behauptet werden. Die Tatsache, daß das amorphe Metall stets größere Mengen Salz enthält, während das aus Fluorid niedergeschlagene Antimon, das nach den Versuchen von Cohen, Collins und Strengers* kein Salz enthält, niemals explosiv ist, also sich nicht im amorphen Zustand befindet, sprechen dafür. Dagegen spricht der Umstand, daß nach den Beobachtungen von Cohen und Strengers** die Explosibilität des Antimons mit abnehmendem Salzgehalt zunimmt, sowie die aus der Fig. 1 zu entnehmende Tatsache, daß das Trichlorid im explosiblen Antimon sich im kristallisierten Zustand, also nicht im Zustande

* ZS. f. phys. Chem. **50**, 308, 1905.
** l. c. S. 145.

äußerster Zerteilung befindet, die wohl für eine Aufrechterhaltung des amorphen Zustandes als Vorbedingung anzusehen wäre. Wie die Aufnahmen des explodierten Antimons und des gewöhnlichen Antimons, welche die gleichen Linien enthalten, zeigen, geht das Antimon bei der Explosion in den kristallisierten Zustand über.

Hiermit dürfte die Entscheidung der Frage nach dem Zustand des explosiblen Antimons endgültig dahin entschieden sein, daß es amorph ist, worauf auch die übrigen beobachteten Eigenschaften und Erscheinungen deuten.

Der Nachweis des amorphen Zustandes bei Metallen mit Hilfe der Röntgenstrahlen dürfte wohl bisher nur in wenigen Fällen erbracht sein. Uns ist nur eine einzige derartige Untersuchung, und zwar die von v. Bogdandy, Boehm und Polanyi* bekannt.

Was die bedeutenden Energiedifferenzen betrifft, die bei dem Übergang aus dem amorphen in den Kristallzustand entwickelt werden und die in diesem Betrage kaum bei gewöhnlichen Umwandlungen zweier Modifikationen von Metallen ineinander beobachtet werden, so haben die genannten Autoren auch bei den von ihnen untersuchten Fällen die gleichen Beobachtungen gemacht, wie sie beim Antimon vorliegen. Ähnliches ist, soviel wir wissen, außerdem nur noch von Semenoff und Schalnikoff** bei der Vereinigung hochdisperser Elemente zu chemischen Verbindungen beobachtet worden, wo die großen Energieänderungen ebenfalls darauf hindeuten, daß die betreffenden Elemente sich im amorphen Zustand befunden haben.

Berlin, im Mai 1930.

---

* ZS. f. Phys. **40**, 211, 1927.
** Ebenda **38**, 738, 1926.

Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger organischer Dämpfe.

Von **Otto Fuchs** in Königsberg i. Pr.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Mai 1930.)

Es werden die Fehlerquellen, die mit der Messung der D. K. von Dämpfen verbunden sein können, untersucht, und eine Methode zur direkten Eichung der Apparatur angegeben. Für $(C_2H_5)_2O$, CH_3Cl und C_2H_5Cl wird die Druck- und Temperaturabhängigkeit der D. K., ferner für $C(OCH_3)_4$ die Temperaturabhängigkeit der D. K. gemessen. Für die elektrischen Momente ergeben sich: $(C_2H_5)_2O$ $\mu = 1{,}14 \cdot 10^{-18}$, CH_3Cl $\mu = 1{,}86 \cdot 10^{-18}$, C_2H_5Cl $\mu = 2{,}05 \cdot 10^{-18}$. Für $C(COH_3)_4$ ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß es kein Moment besitzt. Die erhaltenen Resultate werden diskutiert.

Einleitung.

Um die Größe des Dipolmoments und des Ultrarotgliedes eines Stoffes mit der Genauigkeit zu erhalten, wie sie für feinere Fragen der Molekülstruktur erforderlich ist, müssen für die Dielektrizitätskonstante Präzisionsmessungen ausgeführt werden. Das Ziel vorliegender Arbeit war daher, möglichst genaue Werte für die Dielektrizitätskonstante einiger organischer Dämpfe zu gewinnen. Hierzu mußte aber zunächst geprüft werden, wieweit bei solchen Messungen systematische Fehler, besonders Adsorptionseffekte auftreten können, und wie sie sich vermeiden lassen. Ferner war es wichtig, eine Methode zur direkten Eichung der Apparatur auszuarbeiten, um auch zuverlässige Absolutwerte für die Dielektrizitätskonstante zu erhalten.

Sämtliche Substanzen wurden in gasförmigem Zustand gemessen. Untersucht wurden: Äthyläther, Äthylchlorid, Methylchlorid und Orthokohlensäuretetramethylester*, und zwar die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante für alle diese Stoffe, die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante nur für die drei ersten.

Die Berechnung des Dipolmoments erfolgte mittels der Debyeschen Beziehung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT} \right),$$

in der ε die Dielektrizitätskonstante, M das Molekulargewicht, d die Dichte, N die Zahl der Moleküle pro Mol und k die Boltzmannsche Konstante

* Dieser besonders interessierende Stoff $C(OCH_3)_4$ wurde auf Vorschlag von Herrn Prof. Ebert, Würzburg, untersucht.

bedeuten. Für vorliegende Zwecke sei diese Gleichung auf die Form gebracht:

$$D = aT + b = \gamma' T + \frac{\mu^2}{3k}. \tag{1}$$

Hierbei ist:

$$D = \frac{3}{4\pi}\cdot\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{mT}{d\cdot N} = \frac{3}{4\pi}\,\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{m}{d}\,T = \frac{3}{4\pi}\,\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{T}{N'},$$

wo m die Masse eines Moleküls und N' die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter beim Druck p und der Temperatur T bedeuten.

Experimentelles.

Die Messung der Dielektrizitätskonstante geschah nach einer Schwebungsmethode. Die Schwebungen konnten entweder akustisch oder noch besser mittels eines Vibrationsgalvanometers beobachtet werden. Die Anordnung der Schwingungskreise, sowie die Meßmethode wurden unverändert von H. A. Stuart übernommen, deshalb sei wegen Einzelheiten auf dessen Publikation* verwiesen. Die Konstruktion des Gaskondensators wurde ebenfalls beibehalten, nur wurde er zum Schutz gegen eventuelle chemische Einflüsse des Dampfes vergoldet, außerdem wurde die Glasisolation durch Porzellan ersetzt. Zur Erzeugung konstanter Temperatur im Gaskondensator wurden als Temperaturbäder wiederum die Dämpfe von Flüssigkeiten mit konstantem Siedepunkt gewählt, und zwar dienten hierzu bei 100° Wasser, bei 184° Anilin und bei 306° Benzophenon.

Der übrige Teil der Apparatur wurde umgeändert, um auch Stoffe mit höherem Siedepunkt untersuchen zu können. Zu diesem Zwecke mußten sämtliche Apparaturteile, die mit dem zu untersuchenden Dampf in Berührung waren, über dem Siedepunkt der betreffenden Substanz gehalten werden. Da hiermit einige experimentelle Schwierigkeiten auftraten, sei kurz auf diese Anordnung eingegangen.

Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, ist ein Teil der Glasröhren im Innern eines elektrisch geheizten Kastens K untergebracht, der andere Teil ist mit Widerstandsdraht umwickelt, was durch die Punkte H_R angedeutet sein soll. Im Vorratsgefäß V befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit, die durch den Ofen O zum Verdampfen gebracht wird. Vorratsgefäß und Gaskondensator können durch einen Quecksilberverschluß B voneinander getrennt werden. Das ist besonders beim Kondensieren des Dampfes wichtig,

* H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **47**, 457, 1928; im folgenden als I zitiert.

da sich der Druck hierbei gegen Ende nur langsam einstellt, aber auch vor eventuellen Temperaturschwankungen im Ofen ist man dadurch weitgehend unabhängig.

Der linke Schenkel des Manometerrohres, der mit dem Dampf in Berührung ist, befindet sich ebenfalls in dem Kasten K. Da dort der Quecksilberstand nun nicht mehr direkt abgelesen werden kann, sind in den Schenkeln zwei Stahlspitzen 1 und 2 so eingeschmolzen, daß eine Spitze etwa 0,3 mm tiefer liegt als die andere. Mit jeder Spitze ist ein Signallämpchen (1 und 2) in Verbindung, die aufleuchten, sobald das Queck-

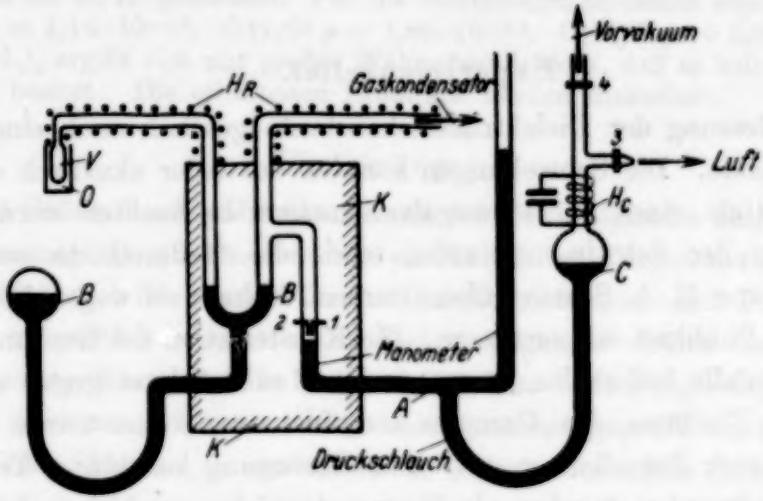


Fig. 1.

silber die Spitzen berührt. Wird nun so eingestellt, daß 1 brennt, 2 aber nicht, so kann aus der vorher bestimmten Lage von 1 relativ zum zweiten Schenkel der Druck abgelesen werden.

Mit dem Manometer ist eine evakuierte und zum Teil mit Quecksilber gefüllte Kugel C in Verbindung. Wird Dampf eingelassen, so wird das Quecksilber im linken Schenkel (der Zeichnung) nach unten gedrückt. Beim Öffnen des Hahnes 3 wird in die Kugel C Luft eingelassen, so daß das Quecksilber im Manometerrohr wieder steigt. Dies wird so lange fortgesetzt, bis sich der gewünschte Druck eingestellt hat. Dieser zunächst sehr rohen Einstellung muß eine feinere folgen, um mit der Spitze 1 Kontakt zu erhalten. Mittels der beiden Hähne 3 und 4, von denen 4 zu einem Vorvakuum führt, kann diese Einstellung auf 1 mm Abstand des Quecksilbers von der Spitze in 2 Minuten vollzogen werden. Um die letzte Einstellung auf $^1/_{10}$ mm möglichst rasch vorzunehmen, ist die elektrische Heizung H_c angebracht. Dadurch wird die Luft über dem Quecksilber erwärmt und so der Druck erhöht. Diese Heizung steht (was in der Figur der Über-

sichtlichkeit halber weggelassen wurde) mit der Spitze und dem Lämpchen 1 so in Verbindung, daß beim Aufleuchten dieses Lämpchens die Heizung ausgeschaltet wird. Durch Regulierung der Stromstärke bei H_c kann erreicht werden, daß die Druckzunahme durch die Erwärmung immer nur so groß ist, daß das Quecksilber 1 berührt, 2 aber nicht. Wie wiederholte Druckmessung zeigt, ist diese Einstellung auf 0,1 mm genau, also ebenso genau wie die Druckablesung an der Skala des rechten Manometerrohres. Beim Kondensieren des Dampfes steigt das Quecksilber links wieder hoch, was durch Öffnen des Hahnes 4 kompensiert wird, usw.

Bemerkt sei noch, daß, um ein Durchhängen der Quecksilberkuppe zu vermeiden, immer so eingestellt wurde, daß das Quecksilber von unten an die Spitze herankam. Das Verbindungsrohr A des Manometers ist zur Vermeidung einer allmählichen Erwärmung des rechten Schenkels mit einer Wasserkühlung umgeben.

Das Auspumpen der Apparatur geschieht über das Manometer. Dazu wird die Kugel C, die mit dem Rohr A durch Druckschlauch verbunden ist, soweit gesenkt, bis das Rohr A von Quecksilber frei ist.

Eine Verwendung von Hahnfett und Gummischläuchen innerhalb des Raumes, der mit dem Dampf in Berührung ist, ist bei dieser Anordnung ohne weiteres ausgeschlossen. Aber auch bei den Messungen mit tiefer siedenden Stoffen wurden gefettete Schliffe und Gummi vollkommen vermieden.

Eichung der Apparatur.

Die Eichung des Gaskondensators wurde zuerst in der von Stuart (l. c. I) angegebenen Weise ausgeführt. Hierbei erhält man aber die Summe der Kapazitäten von Gaskondensator C_0 + Zuleitung c_x. Bei den Absolutmessungen von Stuart an CO_2 war die Zuleitung so angeordnet, daß c_x direkt berechnet werden konnte. Mit diesem bekannten c_x wurde eine Messung ausgeführt. Bei einer späteren notwendigen Änderung der Zuleitung wurde dann das neue c_x durch Eichung mit dem jetzt bekannten CO_2 bestimmt.

Dasselbe Verfahren wurde auch jetzt benutzt, und zwar wurde die Eichung von c_x mit dem von Stuart gemessenen Äthyläther vorgenommen. Da jedoch mit dieser Eichung wegen der mehrmaligen Messungen größere Fehler verbunden sein können, da ferner die Zuleitung manchmal geändert werden muß, war es wünschenswert, die Eichung noch einmal direkt mit einer anderen, davon unabhängigen Methode auszuführen.

Zu diesem Zweck wurde der Zuleitungsdraht unmittelbar über der Einmündung in den Gaskondensator durchgeschnitten, so daß mit der Apparatur nur noch c_x verbunden war. Die Messung von c_x hätte nun ebenso ausgeführt werden können wie die von $C_0 + c_x$, wenn der Drehkondensator in weiterem Bereich variabel wäre. Diese Schwierigkeit wurde folgendermaßen umgangen.

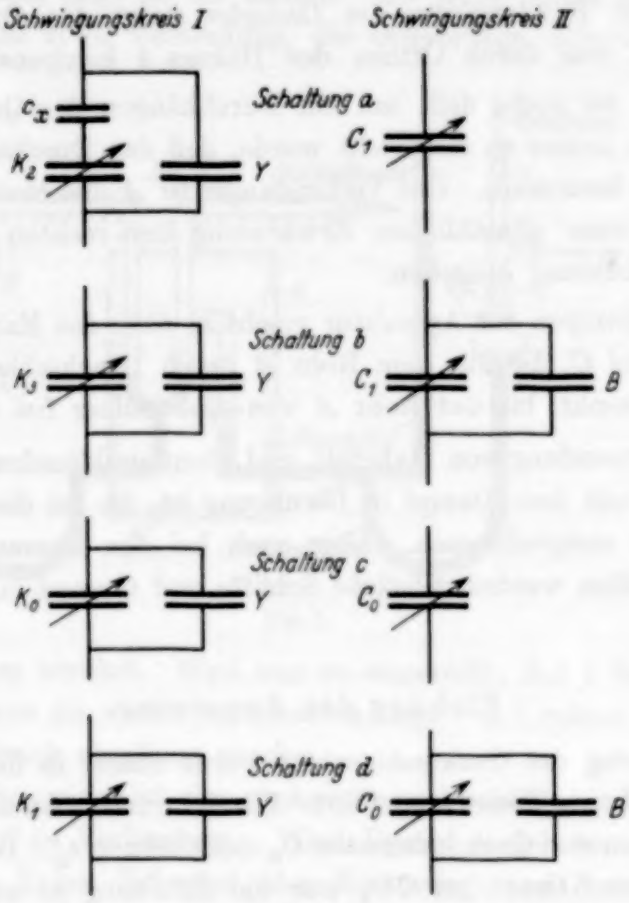


Fig. 2.

In Fig. 2 ist I der Schwingungskreis, in dem sich der Gaskondensator befindet, II der andere Schwingungskreis, beide in vier verschiedenen Schaltungen *a*, *b*, *c*, *d*. Die Schaltungen unterscheiden sich voneinander nur durch die verschiedenen Kapazitäten, alles andere bleibt unverändert, weshalb auch nur die Kapazitäten eingezeichnet wurden. Der Zusatzkondensator (bei Stuart l. c. I mit K bezeichnet) ist in sich kurzgeschlossen, fällt also hier heraus.

Bei (a) entspricht K_2 einer bestimmten Stellung des Drehkondensators, c_x soll die Kapazität des Zuleitungsdrahtes gegen Erde darstellen, y ist bei

sämtlichen Figuren die (unbekannte) Kapazität des ganzen übrigen Schwingungskreises gegen die umgebende geerdete Blechhülle. C_1 ist die Gesamtkapazität des zweiten Schwingungskreises. K_2 ist so eingestellt, daß die Schwingungszahlen der beiden Sender gleich sind. Dann gilt offenbar die Beziehung*:

$$L_1\left(\frac{1}{\frac{1}{K_2}+\frac{1}{c_x}}+y\right)=L_2C_1, \tag{a}$$

wenn L_1 und L_2 die Selbstinduktionen bedeuten.

Nun wird (Fig. b) c_x kurzgeschlossen, d. h. also, die Zuleitung geerdet. Da die dadurch hervorgerufene Kapazitätsänderung in I durch den Drehkondensator nicht kompensiert werden kann, wird parallel zu C_1 in II eine zunächst unbekannte Kapazität B geschaltet und der Drehkondensator wieder auf Gleichheit der Schwingungszahlen eingestellt (Kondensatorstellung K_3). Dann ist

$$L_1(K_3+y)=L_2(C_1+B). \tag{b}$$

Nun muß noch die Kapazität von B + der dazugehörigen Zuleitung bestimmt werden. In (c) werden zunächst die Schwingungskreise entsprechend ($\nu_1=\nu_2$) eingestellt. Nach der Bezeichnung in der Figur ist dann

$$L_1(K_0+y)=L_2C_0 \tag{c}$$

Jetzt wird in (d) B zugeschaltet und der Drehkondensator so lange variiert, bis wieder $\nu_1=\nu_2$. Dann gilt:

$$L_1(K_1+y)=L_2(C_0+B). \tag{d}$$

Aus diesen Gleichungen (a), (b), (c), (d) ergibt sich:

$$c_x=\frac{K_2(K_3-K_1+K_0)}{K_2-K_3+K_1-K_0}.$$

Die Einstellung auf Gleichheit der Schwingungszahlen ist dadurch möglich, daß einer bestimmten Schwebung n zwei Kondensatoreinstellungen K' und K'' entsprechen, nämlich für $n=\nu_{\mathrm{I}}'-\nu_{\mathrm{II}}$ und $n=\nu_{\mathrm{II}}-\nu_{\mathrm{I}}''$ (wobei sich die Indizes I und II auf die Schwingungskreise, die Striche auf

---

* Es ist nämlich $\nu_1=\nu_2$ und $\nu=\frac{c}{2\pi}\frac{1}{\sqrt{L\cdot C}}$. Genauer ist wegen des Ohmschen Widerstandes R des Schwingungskreises $\nu=\frac{c}{2\pi}\cdot\frac{\sqrt{1-R^2C/4L}}{\sqrt{L\cdot C}}$, doch kann im vorliegenden Falle ebensogut mit der einfachen Formel gerechnet werden, wie eine Überschlagsrechnung zeigt.

die Kondensatorstellungen beziehen). $\frac{K' + K''}{2}$ gibt dann ungefähr* die Kapazität an, bei der $\nu_I = \nu_{II}$ ist.

Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde noch kontrolliert, indem an Stelle des Zuleitungsdrahtes ein geeichter Zylinderkondensator nach Wulf gesetzt und die Kapazität bei verschiedenen Stellungen des Kondensators gemessen wurde. Das Ergebnis dieser Messung zeigt Tabelle 1. In der

Tabelle 1.

Gemessen	Wulf	Differenz
38,3	25,0	13,3
41,1	27,9	13,2
43,9	30,8	13,1
44,0	30,8	13,2
49,7	36,5	13,2
54,5	41,4	13,1

ersten Spalte steht die gemessene Kapazität, in der zweiten die zugehörige bekannte Kapazität des Zylinderkondensators. Die Differenz (dritte Spalte) entspricht der Kapazität des Zuleitungsdrahtes gegen Erde. Die Konstanz dieser Differenz ist ein Beweis für die Brauchbarkeit dieser Methode.

Für die Kapazität des Zuleitungsdrahtes ergab sich so der Wert 27,5 $\mu\mu$F. Dieses c_x ist aber etwas zu klein, da der Draht über dem Gaskondensator unterbrochen wurde. Die Kapazität des Restdrahtes ist sehr gering, sie beträgt etwa 2,5 $\pm$ 1 $\mu\mu$F, so daß als endgültiger Wert folgt: $c_x = 30{,}0 \pm 1\ \mu\mu$F.

Fehlerberechnung. Auf Grund des Schaltungsschemas berechnet sich die Dielektrizitätskonstante aus**

$$\varepsilon - 1 = \frac{C_{\text{Eich}}^2}{(K + K')^2 + (K + K' + C_{\text{Eich}})\,\Delta K'} \cdot \frac{\Delta K'}{C_0},$$

wo K die Zusatzkapazität bedeutet, K' die Anfangsstellung des Drehkondensators, $\Delta K'$ die Änderung am Drehkondensator, C_0 die Kapazität des Gaskondensators allein. Dreh- und Zusatzkondensatoren wurden von der P. T. R. auf $2^0/_{00}$ geeicht, der Fehler in C_{Eich} und $\Delta K'$ beträgt je $1^0/_{00}$,

* Sind K' und K'' sehr verschieden, so muß die mittlere Kapazität statt nach $\frac{K' + K''}{2}$ nach $\frac{4\,K'\,K''}{(\sqrt{K'} + \sqrt{K''})^2}$ berechnet werden, wie aus der Beziehung $\nu_I' - \nu_{II} = \nu_{II} - \nu_I''$ nach Einsetzen von Kapazität und Selbstinduktion folgt.

** H. A. Stuart, I.

C_0 ist (wegen c_x) auf $3^0/_{00}$ richtig, so daß der maximale Fehler im Absolutwert von $\varepsilon - 1$ 1% beträgt. Der Relativwert von $\varepsilon - 1$ dagegen, auf den es vor allem bei der Druckabhängigkeit ankommt, ist in seiner Genauigkeit nur noch von $\Delta K'$ abhängig und ist auf $1^0/_{00}$ bestimmt als richtig anzusehen*. Der Fehler in der Messung der absoluten Temperatur und des Druckes ist kleiner als $1^0/_{00}$, die Temperaturdifferenzen sind auf $1^0/_{00}$ genau. Die größte Unsicherheit im Momentwert wird vorläufig durch die Unkenntnis der wahren Dampfdichten verursacht, daher sind die Momente nur auf 1 bis 2% als richtig anzusehen.

Ausführung der Messungen**. Mehrere Stunden vor Beginn der eigentlichen Messungen wurden die Schwingungskreise sowie die Heizung des Gaskondensators angestellt. Die Substanz befand sich im Vorratsgefäß V (Fig. 1), wurde dort zum Verdampfen gebracht und dort auch wieder kondensiert. Die Kapazitätsänderungen im Gaskondensator wurden am Drehkondensator kompensiert. Gemessen wurde sowohl nach dem Einströmen des Dampfes als auch nach dem Kondensieren. Bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur wurden die Messungen mehrmals und an verschiedenen Tagen wiederholt, so daß jeder unten angegebene ($\varepsilon - 1$)-Wert das Mittel aus 6 bis 12 ($\varepsilon - 1$)-Werten ist***. Etwaige störende Änderungen der Kapazität der Schwingungskreise (z. B. durch Erwärmung oder Erschütterung) konnten durch Substitution mit dem thermisch geschützten Kondensator S**** kontrolliert und an einem Drehkondensator im Schwingungskreis II rückgängig gemacht werden.

Störungs- und Fehlerquellen.

a) Mechanische und thermische Störungen. Bei der Ausführung der Messungen muß man eine Reihe von äußeren und inneren Störungen, die die Resultate verfälschen können, beachten. An äußeren Einflüssen wären besonders mechanische und thermische Störungen zu erwähnen. Wie im Vorstehenden bereits bemerkt wurde, können diese Störungen zwar kompensiert werden, aber zur Erreichung möglichst hoher Genauigkeit war es doch notwendig, solche Einflüsse tunlichst auszuschalten. Daher geschahen sämtliche Einstellungen und Ablesungen von einem erschütterungsfreien Platz aus, ferner mußten wegen der tagsüber starken Erschütterungen im Gebäude die wichtigsten Messungen nachts vor-

* Vgl. hierzu Tabelle 5 und 6, in der Unterschiede in $\varepsilon - 1$ von $1^0/_{00}$ deutlich getrennt sind.

** Siehe Anmerkung *, S. 825.

*** Mit Ausnahme der in Tabelle 5 und 6 mit * bezeichneten.

**** Siehe Fig. 1 bei H. A. Stuart, I.

genommen werden. Thermische Einflüsse konnten durch Umgeben erwärmter Apparaturteile (Siedegefäß, Kasten K in Fig. 1) mit einem Kühlmantel ausgeschaltet werden.

b) Andere thermische Einflüsse. Systematische Fehler können entstehen, wenn man nur unmittelbar nach dem Einlassen des Dampfes oder nur nach dem Kondensieren mißt. Beim Strömen des Gases vom oder zum Gaskondensator treten nämlich kleine Temperaturschwankungen auf, die in beiden Fällen in entgegengesetzter Richtung liegen und so entweder zu kleine oder zu große Werte liefern. Wenn sich diese Unterschiede auch weitgehend verkleinern ließen, indem beide Änderungen möglichst langsam (8 bis 12 Minuten) ausgeführt wurden, so blieb (besonders bei höheren Temperaturen) doch immer eine die Meßgenauigkeit übersteigende Differenz von etwa $2^0/_{00}$. Aus Einlaß- und Abpumpwert wurde jeweils das Mittel genommen.

c) Adsorptionsschichten. Auf Grund der Befunde von Zahn* und Wolf** über Adsorptionsschichten und damit verbundene dielektrische oder Leitfähigkeitsänderungen war es nötig, entsprechende Kontrollversuche anzustellen. Mit einer Adsorptionsschicht wird man bei Zimmertemperatur immer zu rechnen haben. Denn obwohl das adsorbierte Gas durch starkes Abpumpen bei hoher Temperatur zum größten Teil entfernt werden kann, bildet sich nach dem Abkühlen des Gaskondensators wieder eine Schicht aus, sobald Dampf eingelassen wird***. Das bloße Vorhandensein einer Schicht kann noch keinen Fehler in den $(\varepsilon - 1)$-Messungen verursachen, wohl aber eine Änderung derselben beim Abpumpen bzw. Einlassen des Gases. Hierbei muß man mit drei Möglichkeiten rechnen: 1. Der Beitrag der Schicht zu $\varepsilon - 1$ nimmt stetig mit steigendem Druck zu. 2. Die Schichtdicke ändert sich besonders stark bei kleinen Drucken. 3. Beginn der Kondensation in der Nähe des Sättigungsdruckes.

1. Speziell könnte zwischen dem Beitrag der Schicht zu $\varepsilon - 1$ und dem Druck Proportionalität bestehen. Dadurch würden sämtliche Messungen um einen konstanten Faktor verfälscht. Dieser Fall ließe sich nur dadurch genau nachweisen, daß die gleichen Messungen mit verschiedenen Kondensatoren von verschiedenem Plattenabstand ausgeführt würden. Hinge die Schicht nach einem anderen Gesetz vom Druck ab, so müßte dies aus der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante bestimmt werden können. Wie aber später (S. 843) gezeigt wird, kann eine solche Möglichkeit, auch eine Proportionalität, nicht bestehen.

---

* C. T. Zahn, Phys. Rev. **27**, 329, 1926.
** K. Wolf, Ann. d. Phys. **83**, 884, 1927.
*** Siehe Anmerkung †, S. 844.

2. Der zweite Fall, starke Änderungen der Schicht bei kleinen Drucken, müßte dadurch zu prüfen sein, daß einmal sehr stark (mit flüssiger Luft) kondensiert und hierauf zwischen diesem hohen Vakuum und z. B. 400 mm die Dielektrizitätskonstante gemessen wird, ein zweites Mal aber zwischen 40 mm und 400 mm. Da nämlich alle anderen Bedingungen unverändert bleiben, muß sich eine Änderung der Schicht in verschiedenen Werten für $\Delta\varepsilon/\Delta P$ äußern*.

Die Messungen ergaben bei 20° eine deutliche Abhängigkeit vom Anfangsdruck, aber nur qualitativ insofern, als die Messungen, bei denen unter 8 mm kondensiert wurde, sehr schlecht unter sich übereinstimmten** (die Abweichungen betrugen manchmal über $5‰$), während die zwischen 40 mm und dem entsprechenden höheren Druck jederzeit*** innerhalb der Meßgenauigkeit reproduzierbar waren. Bei 100° und 180° traten derartige Schwankungen im allgemeinen nicht auf, einige Male (aber nicht immer) dann, wenn vorher mehrere Stunden auf 0,005 mm abgepumpt worden war.

Diese Resultate zeigen also, daß sich tatsächlich bei sehr kleinen Drucken bestimmte Vorgänge in der Adsorptionsschicht abspielen. Welcher Art diese Vorgänge im einzelnen sind, kann aus den nur qualitativen Ergebnissen nicht erörtert werden. Um aber von solchen Einflüssen frei zu sein, geschahen sämtliche Messungen bei Zimmertemperatur nur zwischen 40 mm und dem betreffenden Druck, bei den höheren Temperaturen wurde nicht unter etwa 5 mm kondensiert.

Eigenartig ist, daß an zwei verschiedenen Tagen an CH_3Cl bei 19° auch quantitative Zusammenhänge gefunden wurden. Obwohl es später weder bei diesem noch bei einem anderen Stoff möglich war, diese quantitativen Beziehungen zu reproduzieren, seien sie doch mitgeteilt, da sie zeigen, wie sehr man auf solche Einflüsse zu achten hat. In Fig. 3 ist als Ordinate $\Delta\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)\cdot\frac{1}{\Delta P}$ und als Abszisse der Druck, bis zu dem kondensiert wurde,

* Hier wird $\Delta\varepsilon$ und ΔP geschrieben, da beim zweiten Male die Änderung der Dielektrizitätskonstanten ($\Delta\varepsilon$) bei der entsprechenden Änderung des Druckes (ΔP) gemessen wird. Ein Vergleich beider Werte von $\Delta\varepsilon/\Delta P$ ist nur dann möglich, wenn sich die Dielektrizitätskonstante des Gases unter 40 mm Druck proportional mit dem Druck ändert. Da die Abweichungen vom idealen Gasgesetz bei diesen kleinen Drucken sehr gering, jedenfalls weit kleiner als die Unterschiede der einzelnen $\Delta\varepsilon/\Delta P$-Werte sind, dürfte mit Proportionalität zu rechnen sein.

** Unabhängig davon, ob nach dem Einlassen oder Kondensieren des Dampfes gemessen wurde.

*** Die Messungen an C_2H_5Cl und CH_3Cl bei Zimmertemperatur wurden 4 Monate später wiederholt. Frühere und spätere Messungen stimmten untereinander auf $1‰$ überein.

aufgetragen. Die einzelnen Kurven entsprechen den verschiedenen beigeschriebenen Drucken. In Tabelle 2 stehen die dazugehörigen Daten.

Aus diesen Messungen folgt, daß beim Einströmen des Dampfes in den stark evakuierten Gaskondensator die Adsorptionsschicht zunächst zunahm

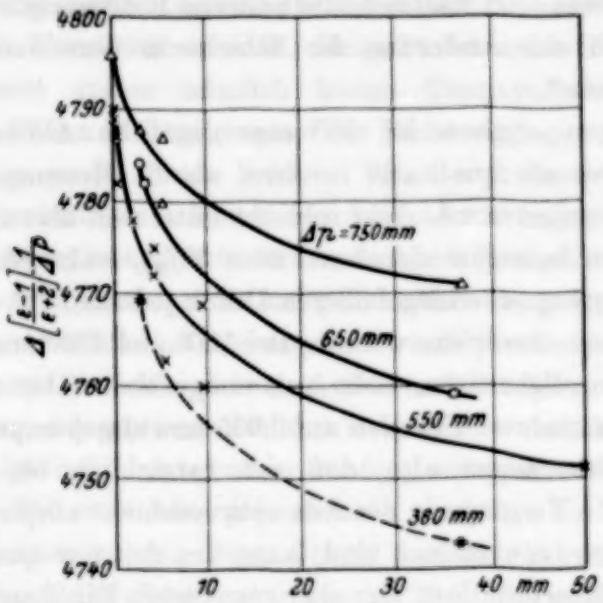


Fig. 3.

und bei etwa 40 mm Dampfdruck praktisch konstant wurde. Unklar ist aber hierbei, welche besonderen Bedingungen hier, im Gegensatz zu den anderen Messungen, das Auftreten solch ausgeprägter Adsorptionseffekte begünstigte*. Vielleicht spielt die unmittelbare Vorgeschichte des Konden-

Tabelle 2.

Druck mm	Zeichen in Fig. 3	Abgepumpt auf mm	$\Delta\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)\frac{1}{\Delta P}$	Druck mm	Zeichen in Fig. 3	Abgepumpt auf mm	$\Delta\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)\frac{1}{\Delta P}$
360	#	3,0	4769	550		9,7	4760
360		37	4743	550		50	4751
550	×	0,0	4790	650	⊙	2,9	4784
550		0,1	4789	650		3,1	4782
550		0,4	4782	650		36	4759
550		0,4	4787	750	△	0,0	4796
550		1,9	4778	750		2,9	4788
550		4,3	4775	750		5,5	4787
550		4,3	4772	750		5,5	4780
550		5,5	4763	750		35	4773
550		9,7	4769				

* Eine Vortäuschung dieser Resultate durch die Anwesenheit von Wasserdampf ist ausgeschlossen, da das Gas vorher getrocknet wurde, und da außerdem die Messungen, bei denen nur bis 40 mm kondensiert wurde, mit den späteren vollkommen übereinstimmen.

sators eine wesentliche Rolle. Der Gaskondensator wurde nämlich einige Wochen, bevor diese Messungen ausgeführt wurden, aus der Apparatur genommen und auf 400 bis 500° erhitzt, da Quecksilber hineingekommen war.

3. Beginnende Kondensation muß sich in einer starken Zunahme von $\varepsilon - 1$ bei der Annäherung an den Sättigungsdruck äußern. Diese Erscheinung wurde bei Äther beobachtet. Der starke Anstieg der Kurve (Fig. 4, S. 840) von etwa 350 mm ab*, der zwei- bis dreimal größer ist als der durch die Abweichung von der idealen Gasgleichung bedingte Anstieg, dürfte nur auf bereits einsetzende Kondensation zurückzuführen sein. Um von solchen Fehlern frei zu sein, muß daher immer weit unter dem Sättigungsdruck gemessen werden, wie auch schon von anderen Autoren (Stuart, Sänger, Zahn) betont wurde.

d) Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit des Isolationsmaterials des Kondensators wurde bei verschiedenen Temperaturen und Drucken mittels der Entladungszeit eines Elektrometers geprüft. Bei 20° betrug der Widerstand etwa 10^{11} Ohm, bei 100° 10^{10}, bei 180° 10^{9}. Eine den Messungen von Wolf entsprechende, auf Leitfähigkeit zurückzuführende Abhängigkeit vom Druck ergab sich für keine Substanz.

Dampfdichten.

Da die Dampfdichten in Ermangelung einer hinreichend brauchbaren Zustandsgleichung aus den gemessenen Größen p und T nur nach der idealen Gasgleichung berechnet werden können, ist noch die Kenntnis der Abweichung der so berechneten von der wahren Dampfdichte erforderlich.

Für Äthyläther liegen hierzu die absoluten Dampfdichtemessungen von Stuart** einerseits und die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Druckes von Sänger*** sowie Eucken und Meyer**** andererseits vor. In Tabelle 3 sind in den ersten beiden Spalten Druck und Temperatur angegeben, auf die sich die in den folgenden Spalten stehenden Abweichungen (in Prozent) beziehen. In Spalte 3 stehen die von Stuart erhaltenen Werte. Aus den Sängerschen Messungen folgen zunächst nur die relativen Abweichungen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen. Berechnet man aber aus den p- und T-Werten nach der idealen Gasgleichung die dazugehörigen Dichten und trägt diese Dichten als Funktion der Temperatur auf,

---

* Der Meßpunkt bei 390 mm ist nur noch 15 mm vom Sättigungsdruck entfernt.

** H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **51**, 490, 1928; im folgenden als II zitiert.

*** K. Sänger, Leipziger Vorträge 1929 und K. Sänger und O. Steiger, Helv. Phys. Acta **2**, 411, 1929.

**** A. Eucken und L. Meyer, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 452, 1929.

Tabelle 3.

Substanz	Druck	Temperatur °C	Stuart	Sänger	Eucken-Meyer	Fuchs	v. d. Waals
$(C_2H_5)_2O$	300	17	2,5	2,5	1,5	1,1	1,0
	300	100	0,75	0,9	1,3		0,6
	300	180	0,3	0,4	0,15		0,35
C_2H_5Cl	450	19		2,0		1,3	0,9
	450	100		0,4*		0,6	0,55
	450	180		0 +		0,2	0,3
CH_3Cl	600	21		1,45		0,3	0,8
	600	100		0,5		0,1	0,5
	600	180		0 +		0	0,25

so zeigt sich, daß sich die Kurve bei hohen Temperaturen einem Grenzwert nähert. Dieser Grenzwert entspricht dem idealen Zustand. Da Sänger mit konstanter Dichte arbeitete**, folgen hieraus direkt die Abweichungen der wahren und berechneten Dampfdichten bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur. So ergeben sich die in der vierten Spalte stehenden Zahlen***. Die Unsicherheit durch die Extrapolation beträgt bei $20^0 \pm 0{,}15$ und bei $100^0 \pm 0{,}1$. Eucken-Meyer messen ebenfalls bei konstanter Dichte. In ihrer Arbeit geben sie nur eine graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten B, der durch die Gleichung definiert ist: $pV = n(RT + Bp)$. Aus diesen B-Werten berechnen sich die in der nächsten Spalte stehenden Zahlen. Auf die Werte in der sechsten Spalte, die aus der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante folgen, soll erst später eingegangen werden. Schließlich sind in der siebten Spalte noch die Zahlen angeführt, wie sie sich aus der van der Waalsschen Gleichung mit den aus kritischen Daten berechneten Konstanten a und b ergeben****. Sie sind ihrem Absolut- als auch ihrem Relativwert† nach gegenüber den gemessenen Werten zu klein. Zwischen Stuart und Sänger besteht innerhalb der Meßgenauigkeit Übereinstimmung. Die Eucken-Meyerschen Messungen weichen in ihrem absoluten Betrag zum

* Hier müßte nach den Sängerschen Messungen ebenfalls 0 stehen, was jedoch bestimmt nicht richtig ist.

** Siehe jedoch S. 844.

*** Sänger mißt bei höheren Drucken. Die Umrechnung auf 300 mm geschah auf Grund der van der Waalsschen Gleichung, nach der sich die Abweichungen vom idealen Zustand proportional mit dem Druck ändern.

**** Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl.

† Mit „Relativwert" soll hier und im folgenden die Änderung der Abweichungen von einer Temperatur zur nächsten bezeichnet werden.

Teil beträchtlich von den anderen ab, dagegen stimmen die Relativwerte, die bei der Momentberechnung am stärksten ins Gewicht fallen*, etwas besser überein. Da aus den Publikationen der einzelnen Autoren diese Diskrepanz nicht geklärt werden kann**, wird unten mit beiden gerechnet werden.

Bei Methylchlorid und Äthylchlorid liegen die Verhältnisse noch ungünstiger. Auch hier haben Sänger und Steiger die Temperaturabhängigkeit des Druckes bei konstanter Dichte gemessen, doch ist eine Extrapolation wie bei Äthyläther bei diesen Stoffen zu unsicher, da die Kurve einen weniger regelmäßigen Verlauf zeigt. Da andere Messungen nicht zur Verfügung stehen***, kann ein endgültiges Moment aus den $(\varepsilon - 1)$-Messungen heute noch nicht berechnet werden. Eine ungefähre Momentberechnung ist nur dadurch möglich, daß das Gas bei 180° als ideal betrachtet wird und bei 100° und 20° die Relativwerte von Sänger benutzt werden. Die so gefundenen Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Die Substanzen. Sämtliche Substanzen wurden fertig bezogen. Die Prüfung des Reinheitsgrades geschah teilweise durch Bestimmung von Brechungsindex und Siedepunkt. In der Apparatur wurden die Substanzen im Vakuum fraktioniert destilliert und das Röhrchen mit dem Rückstand abgeschmolzen.

Es wurden verwandt:

Äthyläther von Kahlbaum pro analysi, über Natrium destilliert.

Äthylchlorid (Hennings Chloräthyl), ein nach D. A. B. 6 hergestelltes Präparat. Siedepunkt 12,4°, Brechungsindex bei 0° $n_D^0 = 1{,}3790$. Auch sonst Übereinstimmung mit den in D. A. B. 6 angegebenen Kriterien.

Methylchlorid wurde einer Bombe von Kahlbaum entnommen und beim Einleiten in die Apparatur über Natronkalk und Ätzkali getrocknet. Siedepunkt −24°.

---

* Eine Änderung des Absolutwertes um 1‰ ergibt für Äther im Moment eine solche von 0,5‰, eine Änderung des Relativwertes (für eine Temperaturdifferenz von 160°) um 1‰ dagegen eine solche von 2,5‰. Bei den übrigen Stoffen sind die Änderungen im Moment etwas kleiner.

** Eucken und Meyer geben als Nachteil und Fehlerquelle ihrer Messungen lediglich an, daß sie bei Äther mit einem gefetteten Schliff gearbeitet haben, was sich ihrer Meinung nach in einer starken Streuung der einzelnen Messungen äußert. Da aber Fett Äther und andere Dämpfe in großer Menge aufnehmen kann, könnten die Dampfdichten etwas zu klein sein.

*** In der Arbeit von Sänger und Steiger ist zwar eine neue Methode zur Dampfdichtemessung erwähnt (Dissertation O. Steiger), doch finden sie hiermit im Vergleich zu ihren Druck-Temperaturmessungen auffallend kleine Dichten. Bei Äthylchlorid ist diese Dichte sogar kleiner als die bei 25° nach der idealen Gasgleichung berechnete.

$C(OCH_3)_4$, von Ebert (Würzburg) freundlicherweise zur Verfügung gestellt*. Brechungsindex $n_D^{18} = 1{,}3865$ in Übereinstimmung mit H. v. Hartel (l. c.).

Ergebnisse.

a) Druckabhängigkeit: Die Messung der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante wurde in der Absicht, daraus die absoluten Dampfdichten bestimmen zu können, unternommen. Bei gleichbleibender Temperatur muß sich nämlich der Ausdruck $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{P}$, der für ein ideales Gas konstant wäre, entsprechend dem Unterschied der wahren und der nach der idealen Zustandsgleichung berechneten Dampfdichte mit dem Druck ändern. Um aus dieser Druckabhängigkeit die absoluten Dampfdichten zu erhalten, müßte $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{P}$ auch für sehr kleine Drucke, bei denen man den idealen Zustand annehmen kann, bekannt sein. Da aber der Fehler in der Druckablesung bei kleinen Drucken größer als $1\,‰$ wird, muß man sich bei der Messung auf Drucke über 150 mm beschränken und aus der graphischen Darstellung, bei der $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{P}$ als Ordinate und der Druck P als Abszisse aufgetragen ist, durch Extrapolation den dem idealen Zustand zukommenden Wert von $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{P}$ ermitteln. Die Resultate sind in den Tabellen 4, 5 und 6 und in den Fig. 4, 5 und 6 zusammengefaßt, einzelne sich aus den Figuren ergebende Abweichungen stehen zum Vergleich mit den Daten anderer Beobachter in Tabelle 3, Spalte 6.

b) Temperaturabhängigkeit. Die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante sind für sämtliche untersuchten Stoffe in Tabelle 7 mitgeteilt. Dort sind von den in Tabelle 4 bis 6 angeführten Werten diejenigen angegeben, für welche zur Mittelwertsbildung

Tabelle 4. Äthyläther.

Temperatur °C	Druck mm	$\varepsilon-1$ 0,00	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{P}$
18,4	149,5	1320	2941
	229,3	2032	2951
	289,1	2580	2972
	348,9	3139	2996
	388,8	3539	3030

* Darstellung und Eigenschaften siehe H. v. Hartel, Ber. **60**, 1841, 1927.

Tabelle 5. Äthylchlorid.

Temperatur °C	Druck mm	$\varepsilon-1$ 0,00	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{P}$
18,8	179,4	3186	5912 *
	199,4	3538	5908
	269,1	4787	5920
	299,1	5327	5926
	319,0	5681	5925
	398,8	7138	5952
	478,5	8625	5992
100,4	199,3	2238	3740
	259,1	2911	3742
	328,9	3704	3749
	448,3	5066	3761
182,0	299,0	2342	2610 *
	418,6	3295	2621
	538,2	4248	2627
	548,1	4328	2628

Tabelle 6. Methylchlorid.

Temperatur °C	Druck mm	$\varepsilon-1$ 0,0	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{P}$
17,2	498,5	07 281	4857 **
	628,1	09 210	4873 **
	658,1	09 663	4879 **
21,0	358,7	05 112	4743
	448,4	06 395	4744
	548,0	07 830	4751
	647,7	09 277	4759
	742,4	10 668	4773 **
101,0	398,5	03 644	3044
	518,0	04 743	3047
	597,7	05 472	3046
	637,6	05 840	3047
182,8	239,1	01 518	2115 **
	378,6	02 406	2116
	428,5	02 721	2115
	538,2	03 416	2113 **
	597,8	03 800	2116

Tabelle 7.

Substanz	Temperatur abs.	Druck mm	$\varepsilon-1$ $\cdot 10^6$	F Stuart-Sänger	F Eucken-Meyer	F v. d. Waals	$D\cdot10^{21}$ Stuart-Sänger	$D\cdot10^{21}$ Eucken-Meyer	$D\cdot10^{21}$ v. d. Waals
$(C_2H_5)_2O$	288,9	309,1	2800	1,026	1,0165	1,011	6,028	6,084	6,117
	291,6	289,1	2580	1,024	1,015	1,010	6,062	6,116	6,146
	453,0	299,2	1370	1,0035	1,0015	1,0035	7,664	7,679	7,664
C_2H_5Cl	292,0	398,8	7138	1,018		1,008	12,245		12,367
	373,6	448,3	5066	1,004		1,0055	12,842		12,822
	455,2	548,1	4328	1,000		1,004	13,378		13,338
CH_3Cl	290,4	498,5	7281	1,012		1,0065	9,942		9,996
	294,2	548,0	7830	1,013		1,007	9,970		10,029
	374,2	597,7	5472	1,005		1,005	10,425		10,425
	456,0	597,8	3800	1,000		1,0025	10,808		10,781
$C(OCH_3)_4$ ***	374,3	119,5	0688				6,607		
	455,6	139,4	0668				8,143		

* Nur eine Messung.

** Nur je zwei Messungen.

*** F-Werte wurden hier nicht angegeben, da sie des geringen Druckes wegen neben der größeren Ungenauigkeit von $\varepsilon-1$ vernachlässigt werden können.

die meisten Messungen vorliegen. In der Spalte 4 bis 6 stehen die Faktoren, mit denen man die nach der idealen Gasgleichung berechneten Dichten multiplizieren muß, um die wahren Dampfdichten zu erhalten. Diese Faktoren stimmen mit den in Tabelle 3 geschriebenen Zahlen* nur zum

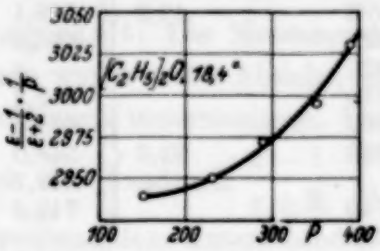


Fig. 4.

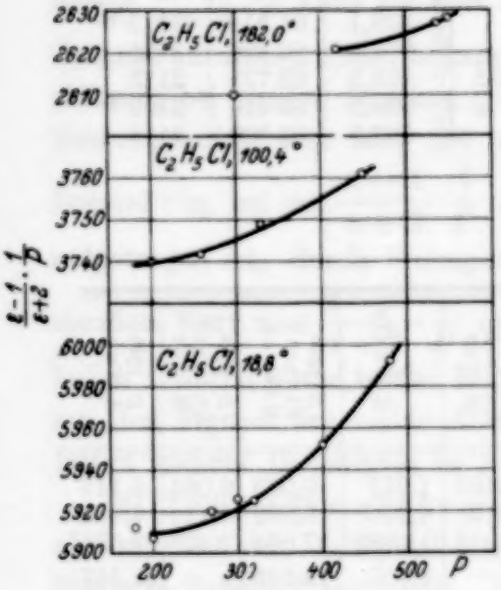


Fig. 5.

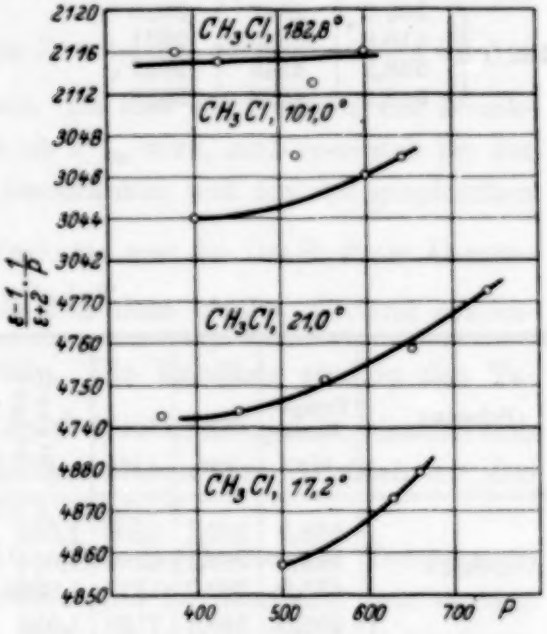


Fig. 6.

Teil überein, da einige entsprechend den verschiedenen Drucken in Tabelle 3 und 7 etwas abgeändert werden müssen**. In den folgenden drei Spalten stehen die zu den einzelnen F gehörigen Werte für den Debyeschen Ausdruck $D = \frac{3}{4\pi}\,\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\,\frac{MT}{dN}$. Nach Gleichung (1) S. 825 muß D eine lineare Funktion der Temperatur sein. Daß diese Forderung innerhalb

* Zum Unterschied von Tabelle 7 wurden die Zahlen in Tabelle 3 in Prozenten angegeben.

** Wegen der Umrechnung auf anderen Druck siehe Anmerkung ***, S. 836.

der vorliegenden Genauigkeit erfüllt ist, zeigen die Fig. 7, 8 und 9, in denen D und T als Variable aufgetragen sind.

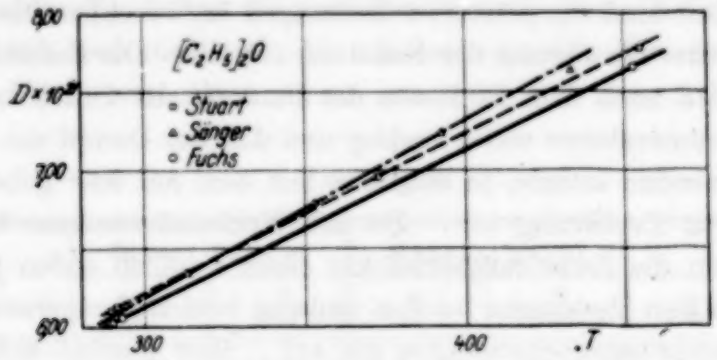


Fig. 7.

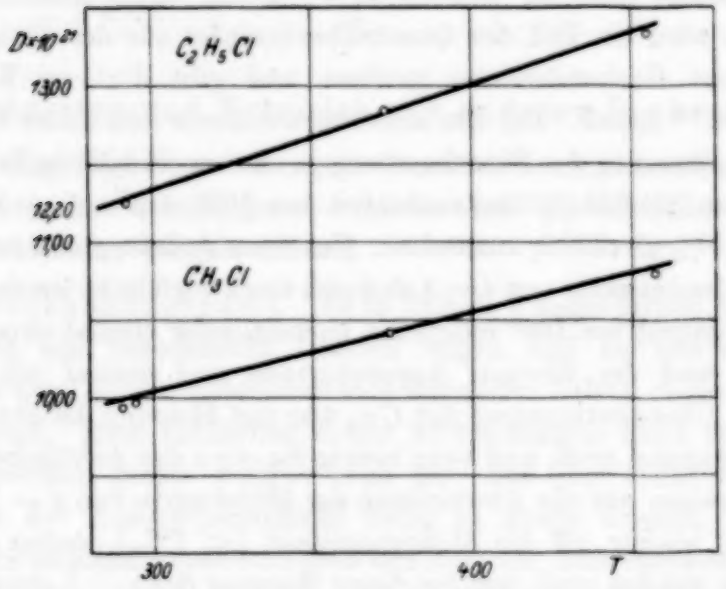


Fig. 8.

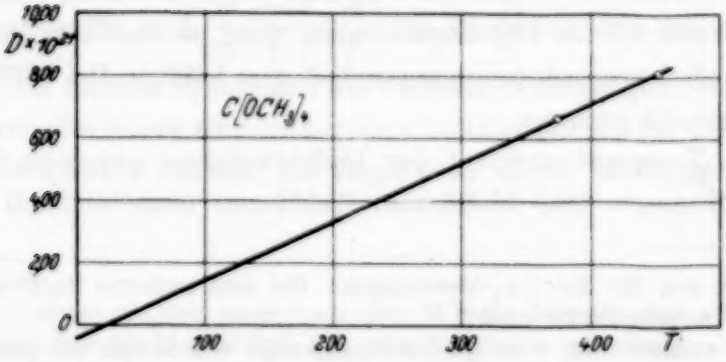


Fig. 9.

Zu $C\alpha_4$ ist noch folgendes zu bemerken. Wegen des geringen Dampfdruckes bei Zimmertemperatur (Siedepunkt 114°) konnte nur bei höheren Temperaturen gemessen werden. Außer bei 100° und 180° wurde bei 300° gemessen, doch sind die letzteren Messungen unbrauchbar, da bei dieser Temperatur eine Zersetzung der Substanz auftritt. Die Zersetzung zeigte sich daran, daß nach dem Einlassen des Dampfes der Druck trotz gleichbleibender Temperaturen stetig anstieg und daß der Dampf um so weniger kondensiert werden konnte, je länger er mit dem auf 300° geheizten Gaskondensator in Berührung war. Da mit Kohlensäureschnee kondensiert wurde, müssen die Zersetzungsprodukte einen ziemlich tiefen Siedepunkt besitzen. Bei den Messungen bei den anderen beiden Temperaturen traten derartige Zersetzungserscheinungen nie auf. Hier machte sich aber der durch Heizung des Kastens K (Fig. 1) auf 100° in der Apparatur befindliche Quecksilberdampf störend bemerkbar*. Denn beim Einströmen des $C\alpha_4$-Dampfes wird ein Teil des Quecksilberdampfes aus der übrigen Apparatur mit zum Gaskondensator gerissen und gibt dort zu Kapazitätsschwankungen** Anlaß. Bei den Messungen äußerte sich dieser Vorgang in einer starken Streuung der Einzelmessungen. Daher sind die in Tabelle 7 für $C\alpha_4$ stehenden Dielektrizitätskonstanten bei 100° nur auf $\pm$ 1,5%, bei 180° auf $\pm$ 0,5% als richtig anzusehen. Um einen Anhaltspunkt zu erhalten, ob auch die Absolutwerte von $\varepsilon - 1$ dadurch stark verfälscht werden können, wurde Äthylchlorid bei 100° möglichst nacheinander einmal ohne Heizung des Kastens und der übrigen Apparaturteile und einmal mit Heizung gemessen. In Übereinstimmung mit $C\alpha_4$ war mit Heizung die Streuung der einzelnen Messungen groß, und zwar betrug sie etwa das Achtfache der ohne Heizung. Dagegen war die Abweichung der Mittelwerte von $\varepsilon - 1$ mit und ohne Heizung kleiner als die Meßgenauigkeit ($< 1‰$), wobei allerdings berücksichtigt werden muß, daß bei dieser Messung das $\varepsilon - 1$ etwa zehnmal größer war als bei $C\alpha_4$ und eine solche Störung bei kleinem $\varepsilon - 1$ stärker ins Gewicht fällt. Wenn der Fehler bei $C\alpha_4$ im absoluten Betrag von $\varepsilon - 1$ bei 100° maximal mit 0,5 bis 1% angenommen wird, so bleibt er immer noch innerhalb der obengenannten Ungenauigkeit von 1,5%. Bei 180° ist dieser Fehler naturgemäß geringer.

Aus dem Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten folgen die elektrischen Momente und Molekularrefraktionen (einschließlich Ultrarot-

* Dies gilt nur für die $C\alpha_4$-Messungen. Bei den anderen Stoffen war eine Heizung des Kastens nicht nötig.

** Eine Kondensation von Quecksilberdampf würde ein zu großes $\varepsilon - 1$ liefern.

beitrag) der Moleküle. Momente (μ) und Molekularrefraktionen (R) sind in Tabelle 8 zusammengestellt. In der zweiten Spalte stehen die mit den Stuartschen bzw. Sängerschen Dampfdichten berechneten Werte, in der folgenden (bei Äther) die nach den Messungen von Eucken-Meyer. Zum Vergleich sind auch noch die mit den van der Waalsschen Zahlen erhaltenen Werte angegeben.

Tabelle 8.

Substanz	Stuart-Sänger		Eucken-Meyer		v. d. Waals	
	$\mu \cdot 10^{18}$	R cm³	$\mu \cdot 10^{18}$	R cm³	$\mu \cdot 10^{18}$	R cm³
$(C_2H_5)_2O$ . . .	1,14	25,25	1,16	24,64	1,18	23,89
C_2H_5Cl . . .	$2{,}05_5$	17,62			2,09	15,10
CH_3Cl	$1{,}86_5$	13,16			1,89	11,81
$C(OCH_3)_4$ . .	$< 0{,}3$					

Diskussion und Vergleich mit anderen Beobachtern.

Eine endgültige Besprechung der Resultate kann erst erfolgen, wenn die Dampfdichten hinreichend genau bekannt sind. Es soll daher nur kurz auf einige Punkte eingegangen werden.

a) Druckabhängigkeit. Die in Tabelle 3 angeführten Abweichungen der wahren und berechneten Dichten zeigen, daß die aus der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante folgenden Zahlen gegen die übrigen* zu klein sind. Eine Erklärung dieser Abweichungen kann zunächst nicht gegeben werden, gesagt werden kann nur, daß eine eventuelle Druckabhängigkeit der Adsorptionsschicht nicht in Frage kommt, da sonst die Werte nicht zu klein, sondern zu groß sein müßten. Eine Entscheidung müßte dadurch möglich sein**, daß man die der Molekularpolarisation im Gebiet hoher Frequenzen entsprechende Molekularrefraktion in ihrer Druckabhängigkeit mißt und $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{P}$ als Funktion des Druckes aufträgt, zumal sich bei solchen Messungen die Versuchsbedingungen besser übersehen lassen. Versuche hierzu sind im hiesigen Institut bereits im Gange. Zu einer weiteren Diskussion müssen die Ergebnisse dieser Messungen abgewartet werden.

---

* Mit Ausnahme der nach van der Waals berechneten. Da diese aber ohnedies unsicher sind, erübrigt sich ein Vergleich mit ihnen.

** Nach einem Vorschlag von Herrn Dr. H. A. Stuart.

b) Dipolmomente. Äthyläther wurde bereits von Stuart * und Sänger** gemessen. Mit denselben Dampfdichten berechnet sind die Momente nach Stuart = 1,15 10^{-18} elst. Einh., nach Sänger = 1,10, während hier 1,14 gefunden wurde. Der (geringe) Unterschied zwischen Stuart und vorliegenden Messungen ist lediglich durch die Eichung von c_z bedingt. Wird nämlich durch Vergleich mit dem von Stuart bei Zimmertemperatur gemessenen $\varepsilon - 1$ das c_z bestimmt***, so stimmt bei 180° das mit diesem c_z aus den Messungen berechnete $\varepsilon - 1$ mit dem von Stuart überein. Bei Sänger dagegen liegt gegen Stuarts und diesen Messungen eine wesentlich andere Temperaturabhängigkeit vor. Am besten übersieht man diese Verhältnisse an Hand der Fig. 7, in der noch die D-Werte nach Stuart und Sänger eingetragen sind. Ein Vergleich ist ohne weiteres möglich, da die Abweichungen von der idealen Gasgleichung nach Stuart und Sänger praktisch dieselben sind.

Diese Unterschiede können zum Teil durch folgendes erklärt werden. Sänger mißt bei konstanter Dichte. Dazu muß z. B. bei Zimmertemperatur eine bestimmte Substanzmenge in die Apparatur eingefüllt und mit ihr sämtliche Messungen bei höherer Temperatur ausgeführt werden. Nun können aber, wie bereits oben (S. 832) erwähnt, Metalle bei niedrigen Temperaturen, je nach Größe**** und Beschaffenheit ihrer Oberfläche, mehr oder minder große Gasmengen adsorbieren. Wird das Metall alsdann auf höhere Temperatur gebracht, so wird ein Teil des adsorbierten Gases frei†. Das hätte also zur Folge, daß Sänger bei höheren Temperaturen eine größere Dichte hat als bei tiefen Temperaturen.

Dadurch wäre auch der Sängersche Spannungskoeffizient mit einem gewissen Fehler behaftet, und zwar so, daß die oben (S. 836) erwähnte Extrapolation zur Bestimmung der wahren Dampfdichten zu große Werte geliefert hätte††. Auch hier könnte, außer entsprechenden Kontrollversuchen,

---

* H. A. Stuart, II, l. c. Dort wurde das Äthyläthermoment versehentlich zu 1,14 statt 1,15, wie aus den Messungen folgt, angegeben.

** K. Sänger, Leipziger Vorträge, l. c.

*** Siehe S. 827.

**** Die Oberfläche des Sängerschen Gaskondensators beträgt etwa 5600 cm^2.

† Solche Erscheinungen konnten vom Verfasser wiederholt beobachtet werden. So wurde z. B. einmal bei 20° der Ätherdampf auf 14 mm kondensiert, der Kondensationsraum von der übrigen Apparatur abgeschlossen und hierauf der Gaskondensator auf 100° erhitzt. Der Druck stieg auf 32 mm, also um etwa 13 mm mehr als der Druckzunahme durch die Temperaturerhöhung entsprach. Nach dem Abkühlen des Kondensators sank der Druck wieder auf 16 mm.

†† Nimmt man z. B. an, die Dichte bei 160° sei um 0,7% größer als bei 40°. Dadurch würde der Sängersche Momentwert um 3,3% größer, während der aus vorliegenden Messungen folgende Wert wegen der nun veränderten Dampfdichtekorrektionen um etwa 2% größer würde.

die Kenntnis der wahren Dampfdichten eine Klarstellung des Sachverhaltes bringen*.

Methyl- und Äthylchlorid wurden ebenfalls von Sänger gemessen**. Er findet: CH_3Cl $\mu = 1{,}85$; C_2H_5Cl $\mu = 2{,}00$. Ein Vergleich mit den in Tabelle 8 angegebenen Werten zeigt, daß bei Methylchlorid die Übereinstimmung gut ist, daß aber bei Äthylchlorid eine die Meßgenauigkeit übersteigende Differenz, die sich in derselben Weise wie bei Äther erklärt, bestehen bleibt, auch wenn man berücksichtigt, daß der hier angegebene Wert noch etwas korrigiert werden muß.

Für das $C\alpha_4$-Moment wurde in Tabelle 8 der Wert $< 0{,}3$ angegeben. Wie aus Fig. 9 ersichtlich ist, folgt für μ^2 eigentlich mit den in der Tabelle angeführten $(\varepsilon - 1)$-Werten ein negativer Wert. Nimmt man den äußersten Fall an, der Wert bei 100° sei um 1,5% zu klein und der bei 180° um 0,5% zu groß, so ergibt sich als obere Grenze für das Moment $0{,}3 \cdot 10^{-18}$.

Ebert*** hat $C\alpha_4$ in benzolischer Lösung gemessen und findet $\mu < 0{,}8$. Um aus der Molekularpolarisation das Moment berechnen zu können, setzt er das gesamte optische Glied gleich der Molekularpolarisation des Stoffes in festem Zustand****. In festem Zustand sollen sich nämlich die permanenten Dipole durch ihre starke gegenseitige Bindung nicht mehr im elektrischen Feld einstellen können, so daß man durch Messungen von $\varepsilon - 1$ in festem Zustand nur das gesamte optische Glied der Molekularpolarisation erhält. Daß diese Annahme nicht exakt richtig sein dürfte, betont Estermann†.

---

* Nach Abschluß vorliegender Dissertation erschien eine Arbeit von K. Sänger (Phys. ZS. **31**, 306, 1930), in der er, um die durch die Unsicherheit im Spannungskoeffizienten bedingte Fehlerquelle zu vermeiden, die Zustandsmessungen an Äthyläther von J. A. Beattie (Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 342, 1924) zur Momentberechnung heranzieht. Er findet so den Wert $\mu = 1{,}14_6 \cdot 10^{-18}$. Nimmt man diese Umrechnung als erlaubt an, so bleibt die Diskrepanz zwischen Sänger einerseits und Stuart und Verfasser andererseits bestehen, da wir an unseren Messungen die gleiche Dichtekorrektion anbringen müßten und dann einen Momentwert von etwa $1{,}17 \cdot 10^{-18}$ erhielten. Doch halten wir die Messungen von Beattie für vorliegende Zwecke für ungeeignet, da er bei Temperaturen über 150° und bei Drucken über 11 Atm. mißt, und eine Extrapolation auf z. B. 40° und 600 mm Druck nicht erlaubt sein dürfte.

** Von S. C. Sircar, Indian Journ. of Phys. **3**, 197, 1928, liegen zu diesen beiden Stoffen auch Momentsmessungen vor, er findet für CH_3Cl $\mu = 1{,}69$, C_2H_5Cl $\mu = 1{,}99$. Eine Kritik dieser Ergebnisse findet sich bei K. Sänger, l. c. S. 16.

*** L. Ebert, R. Eisenschitz und H. v. Hartel, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 94, 1928.

**** Siehe auch J. Errera, Phys. ZS. **27**, 764, 1926.

† J. Estermann, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 134, 1928, und Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **8**, 272—273, 1929.

Erwähnt sei übrigens noch, daß die von Ebert gemessene Molekularpolarisation bei 20° (= 46 cm³) nur wenig größer ist als die hier gefundene bei 180° (= 45,4 cm³). Als oberste mit den Messungen noch verträgliche Grenze für das Moment ergibt sich $0{,}4\,10^{-18}$, unter der Annahme, der Wert bei 20° sei um 1% zu klein und der bei 180° um 0,5% zu groß.

Momentmessungen an anderen Stoffen vom Typus $C\alpha_4$ wurden von Ebert* und Williams** nach der Methode der verdünnten Lösungen und von Estermann*** nach der Molekularstrahlmethode ausgeführt. Sie finden übereinstimmend, daß die Stoffe, deren Substituent eine Sauerstoffbrücke enthält, also gewinkelt ist, ein zum Teil beträchtliches Moment besitzen, während die Halogenide momentlos sind (siehe Tabelle 9). Wenn

Tabelle 9.

Substanz	Gemessen von	$\mu \cdot 10^{18}$
$C(CH_2Cl)_4$	Ebert	0
$C(CH_2Br)_4$	Ebert	0
	Williams	0
	Estermann	0
$C(CH_2J)_4$	Ebert	0
$C(OCH_3)_4$	Ebert	0,8
$C(OC_2H_5)_4$	Ebert	1,1
$C(CH_2OH)_4$	Estermann	2,0
$C(CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot CH_3)_4$	Estermann	~ 2
	Ebert	2,6
	Williams	1,9
$C(COOCH_3)_4$	Ebert	2,8
$C(COOC_2H_5)_4$	Ebert	3,0

auch der von Ebert für $C(OCH_3)_4$ [und wohl auch für $C(OC_2H_5)_4$] angegebene Wert aus den obengenannten Gründen nicht genau sein dürfte, so wäre doch für $C(OCH_3)_4$ in Analogie zu den anderen O-haltigen Stoffen ein endliches Moment zu erwarten, während hier ein sehr kleiner Wert gefunden wurde. Hierzu ist zweierlei zu sagen: Entweder ist das Moment von $C(OCH_3)_4$ tatsächlich so klein, dann müßten aus zunächst noch unbekannten Gründen die Gruppen OCH_3 im Gegensatz von z. B. Pentaerythrit $C(CH_2OH)_4$ solche Stellungen im Gesamtmolekül einnehmen können, daß sich ihre Momente ungefähr aufheben, oder es ist ein Moment von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-18}$ vorhanden, welches aber, wie es Ebert**** für möglich hält, temperaturabhängig ist. In diesem Fall wäre die obige Moment-

* L. Ebert, R. Eisenschitz und H. v. Hartel, l. c.
** J. W. Williams, Phys. ZS. **29**, 683, 1928.
*** J. Estermann, Leipziger Vorträge, S. 17.
**** L. Ebert, Leipziger Vorträge, S. 59ff.

berechnung durch Extrapolation auf $T = 0$ falsch, und aus den Messungen folgte nur, daß das Moment mit steigender Temperatur zunimmt. Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten müßte durch die Molekularstrahlmethode getroffen werden können, da sie eine direkte Momentbestimmung gestattet.

c) Ultrarotglieder. Die Kenntnis der Größe des Ultrarotbeitrages zur Molekularrefraktion ist für die Momentberechnung aus den nach der Methode der verdünnten Lösungen ermittelten Dielektrizitätskonstanten von großer Bedeutung. Da zur Bestimmung des Ultrarotgliedes ausreichende Dispersionsformeln nicht vorliegen, da ferner auch die von Ebert und Errera benutzte Methode in ihrer Anwendbarkeit sehr beschränkt ist, können Ultrarotglieder gegenwärtig nur aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ermittelt werden.

In Tabelle 10 sind die so gefundenen Ultrarotglieder zusammengestellt. In der zweiten Spalte stehen die gesamten optischen Glieder R, in der

Tabelle 10.

Substanz	R	R_E	R_A	R Sänger	R_A Sänger
$(C_2H_5)_2O$* . . .	25,3	22,0	3,3	27,8	5,8
C_2H_5Cl	17,6	16,2	1,4	22,2	6,0
CH_3Cl	13,2	11,7	1,5	14,6	2,9
$C(OCH_3)_4$ . . .	~ 45	32	~ 13		

dritten Spalte die Molekularrefraktionen** R_E und in der nächsten die Ultrarotglieder R_A, die allerdings wegen der Unsicherheit der Dampfdichten mit einem Fehler bis zu 70 % behaftet sein können. In der fünften Spalte stehen die optischen Glieder nach Sänger und in der nächsten Spalte die daraus berechneten Ultrarotglieder. Zur Berechnung der Ultrarotglieder wurden die in der Tabelle genannten R_E benutzt, da die von Sänger angegebenen Molekularrefraktionen zu groß sein dürften***. Diese Ultrarot-

* R nur nach den Stuart-Sängerschen Dampfdichten angegeben.

** Die Molekularrefraktionen beziehen sich (außer bei Äther) auf die D-Linie. Für C_2H_5Cl wurde R_E aus dem gemessenen Brechungsindex (s. S. 837) und der Dichte nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl., berechnet, für CH_3Cl aus den Atomrefraktionen (Landolt-Börnstein). Dichte und Brechungsindex von Ca_4 wurden von v. Hartel (l. c.) bestimmt.

*** Zum Vergleich seien die von verschiedenen Autoren angegebenen R_E-Werte für Äther mitgeteilt: J. W. Williams (Phys. ZS. **29**, 174, 1928): $R_E = 23{,}0\ cm^3$, J. Estermann [ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 134, 1928]: 21,6 cm³, H. A. Stuart (II, l. c.): 22,0 cm³, dagegen K. Sänger: 24,18 cm³, sämtlich auf $\lambda = \infty$ extrapoliert. Bemerkt sei auch, daß die für C_2H_5Cl oben angegebene aus Brechungsindex und Dichte berechnete Molekularrefraktion (16,2 cm³) genau auch aus den Atomrefraktionen folgt, während Sänger 19,2 angibt.

glieder sind, soweit ein Vergleich mit den in der vierten Spalte stehenden Werten erlaubt ist, durchweg größer, besonders bei C_2H_5Cl. Auch unter sich stimmen sie schlecht überein; denn es ist z. B. unwahrscheinlich, daß Zahl und Stärke der ultraroten Eigenschwingungen bei C_2H_5Cl ebenso groß sind wie bei $(C_2H_5)_2O$.

Zusammenfassung.

1. Die von H. A. Stuart angegebene Apparatur zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten wird umgeändert, um auch Substanzen mit höherem Siedepunkt untersuchen zu können.

2. Eine direkte Eichung der Apparatur wird angegeben.

3. Systematische Fehler, die bei der Messung der Dielektrizitätskonstante von Dämpfen auftreten können, werden untersucht, besonders störende Einflüsse durch Adsorptionsschichten.

4. Von $(C_2H_5)_2O$, C_2H_5Cl und CH_3Cl wird die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

5. Von $(C_2H_5)_2O$, C_2H_5Cl, CH_3Cl und $C(OCH_3)_4$ wird die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante gemessen. Für die elektrischen Momente ergeben sich bei Verwendung der Dampfdichten, wie sie von Stuart und Sänger gemessen wurden, folgende Werte: $(C_2H_5)_2O$ $\mu = 1{,}14 \cdot 10^{-18}$; C_2H_5Cl $\mu = 2{,}05 \cdot 10^{-18}$; CH_3Cl $\mu = 1{,}86 \cdot 10^{-18}$, $C(OCH_3)_4$ $\mu = < 0{,}3 \cdot 10^{-18}$. Für die Ultrarotglieder werden angenäherte Zahlen angegeben.

6. Die erhaltenen Resultate werden diskutiert und mit denen anderer Beobachter verglichen.

Herrn Dr. H. A. Stuart bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Hilfe zu großem Dank verpflichtet.

Besonderen Dank sage ich auch Herrn Professor R. Gans für die weitgehende Bereitstellung von Institutsmitteln, für sein stetes Interesse an der vorliegenden Untersuchung und die freundliche Unterstützung, die er mir und der Arbeit zuteil werden ließ.

Schließlich sei der Helmholtz-Gesellschaft für Überlassung einiger Kondensatoren bestens gedankt.

Königsberg i. Pr., II. Physikalisches Institut, 15. Mai 1930.

Dielektrizitätskonstanten regulärer Kristalle.

Von **S. Kyropoulos** in Göttingen*.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1930.)

Von regulären Einkristallen, die in der Schmelze freiwachsend gezogen wurden, wurden die Dielektrizitätskonstanten nach der Starkeschen Methode bestimmt. Bisher wurden gemessen: LiF, NaF, NaCl, NaBr, KCl, KBr, KJ, RbCl, RbBr, RbJ sowie TlCl und TlBr. Die Zahlen weichen teilweise stark von den an Pulvern gemessenen Werten ab und zeigen zum Teil einen einfachen Parallelismus mit den Ionenradien.

Untersuchungen über die elektrische Polarität und speziell über die Atompolarisationen** haben in neuester Zeit in höherem Maße die Dielektrizitätskonstanten von Kristallen in den Vordergrund des Interesses gerückt. Daher sollen die Dielektrizitätskonstanten einiger regulärer Kristalle mitgeteilt werden, die früher im Zusammenhang mit ähnlichen Untersuchungen gemessen und jetzt, soweit Material vorlag, ergänzt wurden.

1. Kristallisationsverfahren. Ein Umstand, der die Messung der Dielektrizitätskonstanten verschiedener Kristalle erstmalig ermöglichte, war die Ausarbeitung eines Verfahrens zur Herstellung großer Einkristalle aus der Schmelze***. Auf diese Weise wurden auch solche Kristalle der Messung zugänglich, die bisher nur in kleinen natürlichen Individuen oder nur als Pulver erhältlich waren.

Da die Methode mit sehr einfachen Mitteln die Herstellung *frei* gewachsener Kristalle ermöglicht, hat sie zur Erzeugung des Ausgangsmaterials für die verschiedensten Messungen an Kristallen in neuerer Zeit erhöhte Beachtung gefunden. Sie sei daher hier kurz beschrieben.

Der Tiegel mit dem Schmelzgut wird auf einen Sockel aus feuerfestem Material in einen Ofen gesetzt. Als Tiegelmaterial bewähren sich Platin und auch Porzellan, als Öfen elektrische, nach oben hin dichter mit Chromnickel- bzw. Platindraht bewickelte, bei Einbettung des Heizrohres in gebrannte Magnesia. In der Höhe der Schmelzoberfläche wird die Ofentemperatur mittels Thermoelements gemessen und auf rund 150° über Schmelztemperatur eingestellt. Hierauf wird ein auf einer Schiene

---

* Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Braunschweig den 8. und 9. Februar 1930.

** Vgl. P. Debye, Polare Molekeln; ferner: Dipolmomente und chemische Struktur (Leipziger Vorträge 1929). Leipzig, S. Hirzel, 1929.

*** S. Kyropoulos, ZS. f. anorg. Chem. **154**, 308, 1926.

mit Mikrometertrieb beweglicher Kühler etwa 7 mm tief in die Schmelze gesenkt. Der Kühler (Fig. 1) besteht aus einem 160 mm langen, 0,3 mm wandstarken, unten rundgeschlossenen Platinrohr von 7 mm Durchmesser. Dieses Rohr ist in einen Messingblock mit Lufteintritts- und -austrittsrohr hart gelötet. Von diesem Block führt innen ein Kupferrohr bis nahe ans geschlossene Ende des Platinrohres. Der unten gut mit Asbest wärmeisolierte Ofen wird nach oben hin mit Glimmerplatten abgedeckt, so daß jederzeit eine kleine Öffnung zur Beobachtung freigelegt werden kann. Die Apparatur wird möglichst erschütterungsfrei aufgestellt. Nachdem der

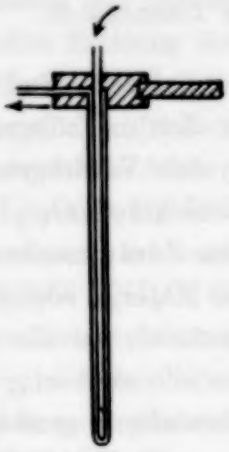


Fig. 1.

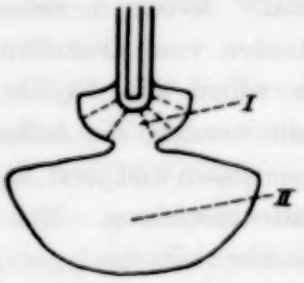


Fig. 2.

untergetauchte Kühlerteil ungefähr die Temperatur der Schmelze angenommen hat, läßt man langsam bis etwa 70° über Schmelztemperatur des betreffenden Salzes abkühlen und beginnt mittels eines Gebläses, dessen Luftstromstärke leicht regulierbar sein muß, durch den Kühler Luft zu blasen. Hierauf sieht man nach einigen Minuten die total reflektierende Grenze eines Halbsphärolithen (I, Fig. 2) um den Kühler. Nachdem jener mindestens etwa vierfachen Kühlerdurchmesser erreicht hat, wird er durch Drehen der Mikrometerschraube des Kühlers erschütterungsfrei so weit aus der Schmelze gehoben, daß sich seine Berührungsfläche mit der Schmelze etwa bis zum Durchmesser des Kühlerrohres verringert. Dies läßt sich nach einiger Übung hinreichend gut an der Reflexion erkennen. Vollständiges Herausheben und Wiedereinsenken des ersten Rundkristalls ist möglichst zu vermeiden. Da nunmehr die Wärmeableitung verschlechtert ist, ist der kühlende Luftstrom allmählich zu verstärken. Nachdem der jetzt wachsende Kristall (II, Fig. 2) die Größe von I erreicht hat, kann man ihn wieder bequem beobachten und bis etwa 7 mm vom Tiegelrand wachsen lassen. Hierauf wird auch II aus der Schmelze

gehoben und der Luftstrom abgestellt. Zur Vermeidung schroffen Temperaturwechsels wird der Ofen nach oben noch besonders gegen Strahlung abgedeckt und die Heizung *allmählich* verringert.

Soll die Kristallisation nur zur Vorreinigung des Materials dienen oder steht die Größe des zu ziehenden Kristalls im Vordergrund des Interesses, so empfiehlt sich allmähliches — eventuell maschinell bewirktes — kontinuierliches Herausheben von Kristall II und es genügt, den Kristall I in etwa 15 Minuten und II in etwa 1 Stunde wachsen zu lassen. Die besten Kristalle wurden bei einer Wachstumsdauer von einigen Stunden erhalten. Große Luftströmungsgeschwindigkeit bei hoher Ofentemperatur ist hierbei günstig.

Wählt man die Eintauchtiefe des Kühlers möglichst gering, so erhält man naturgemäß weniger Kristallisationskerne am Kühler. Läßt man I ziemlich groß wachsen, so wächst wie bei geringer Eintauchtiefe des Kühlers die Wahrscheinlichkeit, daß beim Herausheben von I nur ein einziger Kristall mit der Schmelze in Berührung bleibt und mithin II zum Einkristall wird. Demgegenüber stehen wachsende Gefahr des Loslösens von I vom Kühler und Verringerung der Kühlwirkung bzw. Erschwerung der Sicht. Da die tiefste Stelle des Kühlers bevorzugt gekühlt wird, so sind auch Kernbildung und -wachstum dort bevorzugt.

Den beschriebenen Verhältnissen liegen die Annahme eines oberen Tiegeldurchmessers von etwa 6 cm zugrunde und Meßzwecken entsprechende Ausmaße des zu züchtenden Kristalls. Je nach Zweck und Mitteln ist die Methode bezüglich Materials und Anordnung anpassungsfähig. Von solchen Varianten seien nur Luftkühlung durch Anblasen an Kühlrippen des Tauchkühlers, Wasserkühlung, Festklemmen eines Ausgangskristalls und Variation des Kühlermaterials angedeutet.

Das Interessengebiet, welches die Ausbildung der Methode veranlaßte und sich auf die Untersuchung der fertigen Kristalle beschränkte, war bisher für Ausführungsform und Anwendung der Methode begrenzend. Da indessen ein wesentliches Merkmal der Methode *freies*, anderweitig unbeeinflußtes Kristallwachstum von *einer* Stelle aus ist, so eignet sie sich auch zur Untersuchung von Erscheinungen des Kristallwachstums selbst Dies gilt besonders für Untersuchungen des Einflusses, den das Substrat, auf dem der Kristall wächst, auf dessen Orientierung ausübt.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Grenzschmierung stellten Hardy und Nottage* einen über zahlreiche Molekülschichten,

* W. B. Hardy und M. Nottage, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 209, 1928.

in der Größenordnung von 1000, hinwegreichenden Einfluß des metallischen Wandmaterials auf die Orientierung bei Fettsäuren fest.

Die beschriebene Kristallisationsmethode läßt sich mit Leichtigkeit derartigen Untersuchungszwecken anpassen durch Anbringung von Einkristallen am Ende des Tauchkühlers unter freier Wahl von Material und Kristallfläche, an der sich das Wachstum aus der Schmelze vollziehen soll. Hiermit eröffnet sich ein weites Feld zur Untersuchung der Kraftfelder der verschiedensten Stoffe.

2. *Dielektrizitätskonstanten.* Die Messungen der Dielektrizitätskonstante der Kristalle wurden nach dem Prinzip von Starke* ausgeführt. D. h. im allgemeinen wurde die Zusammensetzung von Benzol-Äthylenchloridgemischen so lange variiert, bis eingebrachte Kristalle die Kapazität des Meßkondensators nicht mehr veränderten. In einigen Fällen wurde das vereinfachte graphische Verfahren nach F. Schmidt** angewandt.

Als Meßanordnung dienten teilweise die früher*** bei Bestimmung der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten benutzten, ungedämpften Schwingungskreise der Wellenlänge von etwa 350 m. Teilweise wurde auch die Anordnung von Nernst benutzt, wobei sich als Wechselstromquelle ein Fordinduktor bei sorgfältiger Instandhaltung der Unterbrecherkontakte gut bewährte.

Die Messungen sind bezogen auf die Dielektrizitätskonstante des Benzols $\varepsilon_{18^0} = 2{,}228$. Auf Grund dieser wurden die Dielektrizitätskonstanten der übrigen Meßflüssigkeiten bestimmt und jeweils als Mittel zahlreicher Messungen benutzt. Die Flüssigkeiten wurden in der für optische Messungen üblichen Weise gereinigt und getrocknet.

In der Tabelle sind neben den Dielektrizitätskonstanten der Kristalle die Radien ihrer Ionen nach V. M. Goldschmidt**** aufgeführt. Vergleicht man nach Goldschmidts Bezeichnungsweise „kommensurable Kristalle" miteinander, so zeigt sich weitgehend näherungsweise Additivität für die Dielektrizitätskonstanten, soweit die näherungsweise Konstanz der Ionenradien besteht, auf die Goldschmidt (l. c. S. 262) hinweist und soweit die Ionenpolarisation (Ionendeformation im Sinne von K. Fajans und H. G. Grimm) gering bleibt. Dies gilt beispielsweise für NaCl, NaBr, KCl und RbCl mit ihren edelgas*nahen* Ionen. Als Gegenstück sei auf die Dielektrizitätskonstante der Thalliumhalogenide mit dem edelgas*fernen*

---

* H. Starke, Wiedemanns Ann. **60**, 629, 1897.
** F. Schmidt, Ann. d. Phys. (4) **64**, 713, 1921.
*** S. Kyropoulos, ZS. f. Phys. **40**, 507, 1926.
**** V. M. Goldschmidt, Trans. Faraday Soc. **25**, 253, 1929.

Tabelle 1. Dielektrizitätskonstanten regulärer Kristalle.

Kristall	DEK bei etwa 19°	Ion	Ionenradius Å
LiF*	10,0	F	1,33
NaF*	6,00	Cl	1,81
NaCl	6,36	Br	1,96
NaBr	6,39	J	2,20
KCl	4,94	Li	0,78
KBr	4,87	Na	0,98
KJ*	5,58	K	1,33
RbCl	4,95	Rb	1,49
RbBr*	4,87		
RbJ*	5,58		
TlCl	34,7	Tl	1,49
TlBr	32,7		

	ε gem. (J.)		ε ber. (L. u. R.)
TlCl	46,9		50
TlBr	53,8		61

Meßflüssigkeiten	DEK
Benzol (18°)	2,288
Äthylenbromid (19°)*	4,87
Äthylenchlorid (19°)*	10,6
Aceton (20°)	21,50
Nitrobenzol (25°)	36,42

* bedeutet Messung nach der Methode von Nernst.

Tl-Ion hingewiesen. Bei gleichen Ionenradien für Rb und Tl beträgt die Dielektrizitätskonstante des RbCl 4,95, die des TlCl hingegen 34,7, was auf einen starken polarisierenden Einfluß des Tl auf das Anion hinweist.

An anderer Stelle† wurden die Voraussetzungen für die näherungsweise Additivität von Dielektrizitätskonstanten aufgewiesen. Unter diesen stehen an erster Stelle annähernde Gleichheit der Molekularvolumina und annähernd fehlende gegenseitige Beeinflussung, d. h. Polarisation. Zu der weitgehenden Erfüllung dieser Voraussetzungen in einigen der tabellierten Beispiele gesellt sich noch der für die Additivität der Dielektrizitätskonstante *selbst* (zum Unterschied von den Molekular- bzw. Atompolarisationen) günstige Umstand, daß die in Frage kommenden Dielektrizitätskonstanten in einem Gebiet liegen, in dem sich die Funktion $\varepsilon - 1/\varepsilon + 2$ besonders gut durch eine Gerade approximieren läßt. Als

† S. Kyropoulos, ZS. f. wiss. Photogr., Schaumfestschrift 1930.

Folge davon ist eine besonders gut angenäherte Additivität der Dielektrizitätskonstante von Mischkristallen solcher Komponenten zu erwarten.

Die Zahlen selbst zeigen zum Teil starke Abweichungen von solchen, die an Pulvern gemessen wurden. Am stärksten sind diese Abweichungen bei den Thalliumhalogeniden, deren Werten Vergleichsdaten aus den Landolt-Börnsteinschen Tabellen (1923) gegenübergestellt wurden. Die ε-Werte für TlCl und TlBr wurden graphisch auf Grund von Messungen in Aceton und Nitrobenzol gewonnen und sind jedenfalls bestimmt kleiner als ε für Nitrobenzol. Die wesentlich höheren an gepreßten Pulvern gemessenen Werte dürften ihre Erklärung in dem gewählten Preßverfahren finden.

Einige der Kristalle stellte mir Herr Prof. Pohl freundlichst zu Meßzwecken zur Verfügung.

Die Messungen sollen im Sinne systematischen Kristallaufbaues ergänzt werden.

Bemerkung zum Virialsatz.

Von **V. Fock** in Leningrad.

(Eingegangen am 30. Mai 1930.)

Es wird eine einfache Ableitung des quantenmechanischen Virialsatzes aus dem Variationsprinzip gegeben. Es zeigt sich, daß die vom Virialsatz geforderte Beziehung zwischen den Erwartungswerten der kinetischen und der potentiellen Energie auch durch jede Näherungslösung der Wellengleichung erfüllt wird, falls diese nach einem Variationsverfahren berechnet ist, welches die „Streckung des Grundgebietes" als mögliche Variation gestattet. Zum Schluß wird die Gültigkeit des Virialsatzes für die Diracsche Gleichung bewiesen.

Die Gültigkeit des Virialsatzes in der Quantenmechanik ist von Born, Heisenberg und Jordan* auf Grund der Matrizenrechnung, und später von Finkelstein** auf Grund der Schrödingerschen Gleichung bewiesen worden. In beiden Beweisen wird im wesentlichen der Gedankengang des klassischen Beweises wiedergegeben. In der vorliegenden Notiz wird eine neue, rein quantenmechanische, Ableitung dieses Satzes gegeben, die auf dem Variationsprinzip beruht. Diese Ableitung zeichnet sich durch ihre große Einfachheit aus, und gestattet es, einige interessante Folgerungen zu machen.

1. Die Schrödingersche Gleichung für ein System von Massenpunkten kann aus dem Variationsprinzip

$$\delta J = 0$$

abgeleitet werden, wo das Wirkungsintegral J in der Form

$$J = \int \bar{\psi} (T + U - E) \psi \, d\tau$$

geschrieben werden kann. Hier ist T der Operator für die kinetische Energie

$$T\psi = -\sum_{k=1}^{N} \frac{h^2}{8\pi^2 m_k} \Delta_k \psi$$

m_k die Masse des k-ten Partikels, Δ_k der auf die Koordinaten dieses Massenpunktes angewandte Laplacesche Operator. $U = U(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \ldots \mathfrak{r}_N)$ ist die potentielle Energie und die Konstante E — der Eigenwertparameter.

Falls die Wellenfunktion ψ durch die Forderung

$$\int \bar{\psi} \psi \, d\tau = 1$$

---

* M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926; M. Born und P. Jordan, Elementare Quantenmechanik, S. 100. Berlin 1930.

** B. Finkelstein, ZS. f. Phys. **50**, 293, 1928.

normiert ist, kann der Erwartungswert der kinetischen Energie im Zustand ψ durch das Integral

$$T_0 = \int \overline{\psi}\, T\, \psi\, d\tau$$

und derjenige der potentiellen Energie durch

$$U_0 = \int \overline{\psi}\, U\, \psi\, d\tau$$

dargestellt werden.

Der Virialsatz kann nun folgendermaßen formuliert werden.

Falls die Wellenfunktion ψ dem Punktspektrum angehört und die potentielle Energie U eine homogene Funktion ϱ-ten Grades der Koordinaten ist, besteht zwischen den Erwartungswerten T_0 und U_0 der kinetischen und der potentiellen Energie im Zustand ψ die Beziehung

$$2\, T_0 = \varrho\, U_0.$$

Beweis. Die Wellenfunktion $\psi(\mathfrak{r}_1, \ldots \mathfrak{r}_N)$ sei die Lösung des Variationsproblems. Wir betrachten die vom Parameter $\lambda > 0$ abhängige Schaar normierter Wellenfunktionen:

$$\psi^*(\mathfrak{r}_1, \ldots \mathfrak{r}_N; \lambda) = \lambda^{\frac{3}{2}N} \psi(\lambda \mathfrak{r}_1, \ldots \lambda \mathfrak{r}_N).$$

Wir bezeichnen mit T_0^* und U_0^* die Erwartungswerte der kinetischen und der potentiellen Energie im Zustand ψ^*. Wir haben

$$T_0^* = \int \overline{\psi}^*\, T\, \psi^*\, d\tau = \lambda^2\, T_0$$

$$U_0^* = \int \overline{\psi}^*\, U\, \psi^*\, d\tau = \int \overline{\psi}(\mathfrak{r}_1, \ldots \mathfrak{r}_N)\, U\left(\frac{\mathfrak{r}_1}{\lambda}, \cdots \frac{\mathfrak{r}_N}{\lambda}\right) \psi(\mathfrak{r}_1, \ldots \mathfrak{r}_N)\, d\tau$$

und wegen der Homogeneität von U

$$U_0^* = \lambda^{-\varrho}\, U_0.$$

Folglich ist das Wirkungsintegral gleich

$$J = \lambda^2 T_0 + \lambda^{-\varrho} U_0 - E$$

und das Nullsetzen seiner Variation nach λ ergibt:

$$\delta J = (2\, \lambda T_0 - \varrho \lambda^{-\varrho-1} U_0)\, \delta\lambda = 0.$$

Die Lösung des Variationsproblems erhält man aber für $\lambda = 1$. Daraus folgt

$$2\, T_0 = \varrho\, U_0,$$

was zu beweisen war.

Im allgemeinen Fall einer nicht notwendig homogenen potentiellen Energie bekommt man

$$2\,T_0 = -\left(\frac{\partial\, U_0^*}{\partial\,\lambda}\right)_{\lambda=1} = \text{Erw.}\left(\sum_{k=1}^{N} \mathfrak{r}_k \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{r}_k}\right)$$

wo mit Erw. der Erwartungswert bezeichnet ist.

Wie man sieht, ist der Beweis überaus einfach, sogar einfacher, als in der klassischen Mechanik.

Die Bedingung, daß ψ dem Punktspektrum angehören soll, ist für die Konvergenz der betrachteten Integrale notwendig; sie entspricht der Forderung der klassischen Mechanik, daß die Koordinaten endlich bleiben sollen.

2. Der soeben gegebene Beweis kann in zweierlei Richtungen verallgemeinert werden.

Erstens ist es nicht notwendig, anzunehmen, daß $\psi(\mathfrak{r}_1, \ldots \mathfrak{r}_N)$ eine exakte Lösung der Wellengleichung darstellt. Die Funktion ψ kann vielmehr auch eine angenäherte Lösung sein, und in $\psi^*(\mathfrak{r}_1, \ldots \mathfrak{r}_N; \lambda)$ kann man den Parameter λ variieren, um auf diese Weise die beste Näherung (im Sinne des Variationsprinzips) zu erhalten. Der Wert von λ bestimmt sich aus $\delta J = 0$. Dieses Verfahren kann als „Streckung des Grundgebietes" bezeichnet werden. Die Bedingung $\delta J = 0$ ergibt:

$$2\,T_0^* = \varrho\, U_0^*.$$

Wir sehen, daß die vom Virialsatz geforderte Beziehung auch durch jede Näherungslösung des Variationsproblems erfüllt wird, falls die Streckung des Grundgebietes eine mögliche Variation ist.

Die Streckung des Grundgebietes wurde z. B. von Hylleraas in seiner Arbeit über das Heliumatom* angewandt. Durch die Lösung der Gleichungen von Hartree**, sowie der vom Verfasser vorgeschlagenen allgemeineren Gleichungen*** wird der Virialsatz ebenfalls befriedigt.

Zweitens ist unsere Beweismethode auch auf die Diracsche Gleichung anwendbar. Wir nehmen, wie früher, an, daß kein Magnetfeld vorhanden ist, und daß die potentielle Energie in homogener Weise von den Koordinaten abhängt. Das Wirkungsintegral lautet jetzt, in üblichen Bezeichnungen,

$$J = \int \overline{\psi}\,[c\,(\alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3) + m c^2 \alpha_4 + U - E]\,\psi\, d\tau.$$

---

* E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929.
** D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89, 111, 1928.
*** V. Fock, ZS. f. Phys. **61**, 126, 1930.

Wir bezeichnen mit L den Operator

$$L\psi = c\,(\alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3)\,\psi,$$

welcher der klassischen Größe

$$\frac{m\,v^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = \sum_{k=1}^{3} v_k\,p_k \qquad (*)$$

entspricht, und setzen ferner

$$L_0 = \int \bar{\psi} L \psi\, d\tau; \qquad U_0 = \int \bar{\psi} U \psi\, d\tau; \qquad A = \int \bar{\psi}\alpha_4 \psi\, d\tau.$$

L_0 ist der Erwartungswert der Größe (*).

Unserem früheren Gedankengang folgend, führen wir die Funktionenschaar

$$\psi^*(\tau;\lambda) = \lambda^{\frac{3}{2}}\psi(\lambda\tau)$$

ein und berechnen das Integral J. Wir erhalten

$$J = \lambda L_0 + \lambda^{-\varrho} U_0 + mc^2 A - E.$$

Das Nullsetzen der Variation nach λ ergibt, für $\lambda = 1$,

$$L_0 = \varrho U_0$$

und im Falle einer nicht notwendig homogenen potentiellen Energie:

$$L_0 = \text{Erw.}\left(\tau\frac{\partial U}{\partial \tau}\right).$$

Für ein Coulombsches Feld ist $\varrho = -1$, und wir haben

$$2\,T_0 + U_0 = 0 \text{ (Schrödinger)},$$
$$L_0 + U_0 = 0 \text{ (Dirac)}.$$

Wegen der Wellengleichung ist $J = 0$, und man erhält im Diracschen Falle

$$E = mc^2 A = mc^2 \int \bar{\psi}\alpha_4 \psi\, d\tau,$$

— eine Beziehung, die, wie es scheint, in der Literatur nicht bemerkt worden ist.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität.

Mögliche Elektroneneigenschaften.

Von **R. D. Kleeman** in Schenectady.

(Eingegangen am 5. Mai 1930.)

Diese Arbeit hat das Ziel, einige Eigenschaften herauszustellen, die ein Elektron oder Proton möglicherweise besitzen kann, ohne irgend eines unserer gegebenen Naturgesetze zu verletzen.

Wir wollen annehmen, daß ein Elektron nahe an ein zweites gebracht werde; dabei wird eine Vermehrung der potentiellen Abstoßungsenergie eintreten. Diese Energieänderung kann teilweise oder vollständig in eine inaktive Form übergeführt werden, wie sie die innere Energie eines Elektrons darstellen würde. Bringt man nun das Elektron in seine ursprüngliche Lage zurück, so werden unter diesen Umständen die auf das Elektron wirkenden Kräfte notwendigerweise von den anfangs wirkenden verschieden sein müssen, und zwar im Mittel kleiner. Wird der gesamte Zuwachs an potentieller Energie im ersten Teil des Vorganges in innere Elektronenenergie verwandelt, so hat die im umgekehrten Vorgang auf das Elektron geleistete Arbeit den Wert Null. Das würde aber nicht bedeuten, daß die auf das Elektron wirkenden Kräfte Null sind, sondern daß die von den hervorgerufenen Anziehungskräften geleistete Arbeit gleich der von den Abstoßungskräften geleisteten ist.

Ähnlich kann bei der Abstandsvergrößerung zweier Ladungen von entgegengesetztem Vorzeichen der Zuwachs an potentieller Anziehungsenergie ganz oder teilweise in innere Energie verwandelt werden. Wie oben würde das von einer Änderung der Kräfte begleitet sein, die die Ladungen aufeinander ausüben.

Die Aufteilung der Änderung an innerer Energie auf die beiden Ladungen ist in beiden Fällen, soweit es sich um die bisherigen Betrachtungen handelt, völlig unbeschränkt.

Es ist nun klar, daß die Kraft F, die die beiden Ladungen e_1 und e_2 unter diesen Umständen aufeinander ausüben, folgendermaßen geschrieben werden muß:

$$F = \frac{e_1 e_2}{r^2} \cdot \Phi\,(e_1, e_2, u_1, u_2, r), \tag{1}$$

wo r den Abstand bedeutet, u_1 und u_2 ihre inneren Energien und Φ eine geeignete Funktion von e_1, e_2, u_1, u_2 und r ist.

Es kann nun vorkommen, daß für gewisse Werte von u_1, u_2 und r die Kraft F Null wird. Damit ist eine stabile Anordnung der Elektronen und Protonen in einem Molekül möglich, da die Ladungen Lagen einnehmen können, in denen sie keinerlei Kräfte aufeinander ausüben.

Den vorangehenden Ergebnissen entsprechend können wir sagen, daß das quadratische Kraftgesetz für elektrische Ladungen gilt, wenn ihre inneren Energien Minimalwerte haben. Unter diesen Bedingungen wollen wir die elektrische potentielle Energie, die mit einer Ladung infolge der Abstoßung zwischen ihren Teilen verbunden ist, und die entsprechende elektromagnetische Masse Standardwerte nennen und sie mit P_0 bzw. m_0 bezeichnen. Betrachten wir die Ladung als eine Kugel vom Radius a, auf deren Oberfläche sich die elektrische Ladung befindet, so gilt bekanntlich:

$$P_0 = \frac{e^2 e^2}{2a} \tag{2}$$

und für die Standardmasse, die einer langsamen Bewegung entspricht,

$$m_0 = \frac{2}{3}\frac{e^2}{a}, \tag{3}$$

wo die Ladung e in elektromagnetischen Einheiten ausgedrückt ist und c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Der Relativitätstheorie zufolge hat die Energie u, in welcher Form auch immer sie vorliegt, die Masse u/c^2. Bedeutet daher u_0 die mit einer Ladung verbundene Minimalenergie, die nicht elektrische potentielle Energie ist, oder nicht von der gegenseitigen Abstoßung der Teile einer Ladung herrührt, so haben wir

$$u_0 = c^2 m_0 - P_0 = \frac{1}{6}\frac{c^2 e^2}{a}. \tag{4}$$

Die Energie u_0 muß sich im Innern der Kugel vom Radius a befinden und stellt daher die minimale innere Energie dar, die eine Ladung besitzen kann. Hat die Ladung außerdem innere Energie von außen erworben, so beträgt ihre gesamte Masse

$$m = m_0 + \frac{u - u_0}{c^2}, \tag{5}$$

wo u die innere Energie der Ladung bedeutet.

Es ist auch klar, daß die potentielle Standardenergie ganz oder teilweise zu innerer Energie werden kann, abgesehen von der potentiellen Energie, die von der Lage relativ zu anderen Ladungen herrührt. Bedeutet P_1 die potentielle Energie und e_1 die entsprechende Ladung, so gilt

unter diesen Umständen

$$P_1 = \int_{e_1}^{0} \int_{a_1}^{\infty} F_1 \, \partial e_1 \cdot \partial r, \tag{6}$$

wo F_1 die Kraft bedeutet, die ein elektrisches Elementarteilchen in der Entfernung r ausübt. Wir müssen nunmehr schreiben:

$$F_1 = \frac{e_1}{r^2} \cdot \Phi(u_1, P_1, a_1), \tag{7}$$

da diese Kraft davon abhängt, ob ein Teil der inneren Energie u_1 der potentiellen Standardenergie P_0 entnommen ist; a_1 bedeutet den entsprechenden Radius der Ladung. Gleichung (6) liefert daher eine Gleichung der funktionellen Form:

$$P_1 = e_1^2 \cdot \psi_1(u_1, P_1, a_1). \tag{8}$$

Die Größe der Ladung e_1 hängt also von u_1, P_1 und a_1 ab. Für den Fall, daß $P_1 = P_0$, $a_1 = a$, $u_1 = u_0$ ist, reduziert sich diese Gleichung auf Gleichung (2), und e_1 wird gleich e.

Bewegt sich eine Ladung mit einer Geschwindigkeit V, so ist das an einem gegebenen Punkt hervorgerufene Magnetfeld H in Richtung der Verbindungslinie von Punkt und Ladung, die mit der Bewegungsrichtung einen Winkel Θ einschließen möge, gegeben durch

$$H = V F_1 A \sin \Theta, \tag{9}$$

in Übereinstimmung mit dem Fall, daß die Ladung den Minimalbetrag an innerer Energie besitzt, wo F_1 durch Gleichung (7) gegeben ist und A eine Funktion von u_1, P_1 und a_1 bedeutet, deren Einführung möglicherweise notwendig ist.

Die Standardmasse m_0 für die Ladung e_1 kann nun

$$m_{01} = \frac{u_{01} + P_{01} - P_1}{c^2} + \frac{2}{V^2} \int_{a_1}^{\infty} \frac{H^2}{8\pi} \partial \text{ (Volumen)} \tag{10}$$

geschrieben werden, was der Funktionalform

$$m_{01} = \frac{u_{01} + P_{01} - P_1}{c^2} + \psi_2(u_1, P_1, a_1) \tag{11}$$

entspricht.

Vermittelst dieser Gleichung kann der Radius a_1 aus Gleichung (8) eliminiert und die Ladung e_1 endgültig

$$e_1^2 = \psi_3(u_1, P_1, u_{01}, P_{01}, m_{01}) \tag{12}$$

geschrieben werden.

Ähnlich haben wir für eine andere Ladung e_2

$$e_2^2 = \psi_3 (u_2, P_2, u_{02}, P_{02}, m_{02}). \tag{13}$$

Die Kraft F zwischen den beiden Ladungen e_1 und e_2, die sich im Abstand r befinden, kann nun folgendermaßen geschrieben werden:

$$F = \frac{e_1 e_2}{r^2} \cdot \Phi (u_1, P_1, u_{01}, P_{01}, m_{01}, u_2, P_2, u_{02}, P_{02}, m_{02}, r), \tag{14}$$

wo e_1 und e_2 durch die Gleichungen (12) und (13) gegeben sind.

Die Kraft F nimmt irgendwie mit abnehmendem e_1 und e_2 ab, da, wenn eine von beiden oder beide verschwinden, auch F Null wird. Dieser Wert Null ist bemerkenswerterweise vom Abstand r unabhängig.

Eine mit der Geschwindigkeit V bewegte Ladung ist einem Strom Ve äquivalent. Wird die Ladung auf die beschriebene Weise auf e_1 vermindert, so könnte sie noch einem Strom Ve_1 äquivalent sein, was sich aber anscheinend nicht beweisen läßt. Es scheint aber gewiß, daß, wenn eine Ladung wegen der Verwandlung ihrer potentiellen Energie in innere Energie Null wird, sie sich bei der Bewegung nicht wie ein Strom verhält, und daß sie daher auch nicht von einem Magnetfeld abgelenkt werden würde.

Die Elementarladung kann auch durch Absorption von Strahlung innere Energie aufnehmen, und diese kann umgekehrt wieder in Strahlung verwandelt werden. Die Strahlungsemission kann offenbar nach der Quantenbedingung

$$\Delta u = h \nu \tag{15}$$

eintreten, wo Δu die Änderung der inneren Energie bedeutet, ν die Frequenz und h die Plancksche Konstante. In diesem Falle stellt die Ladung ein System dar, das eine Resonanzfrequenz ν besitzt; sie kann daher zum Strahlen veranlaßt werden, wenn sie von Strahlung dieser Frequenz getroffen wird. Jede andere Störung, wie etwa die Beschleunigung der Ladung, mag ähnlich, wenn auch nicht so stark wirken. Aber der Strahlungsvorgang würde unter allen Umständen völlig verschieden von dem sein, der direkt durch Beschleunigung hervorgerufen wird.

Bewegt sich eine elektrische Ladung durch eine Anzahl festgehaltener Ladungen, so kann kontinuierlich eine Verwandlung von potentieller Energie in innere Energie und umgekehrt eintreten. Die unter diesen Bedingungen erfolgende Bewegung der Ladung kann von der, die sonst erfolgt sein würde, völlig verschieden sein. Die Reflexion bewegter Ladungen an Materie kann so auffallende und unerwartete Züge zeigen.

Schwingt eine Ladung unter dem Einfluß einer Reihe festgelegter Ladungen, so wird ihre Periode auf diese Weise beträchtlich verändert werden können.

Die kinetische Bewegungsenergie einer Ladung, die sich durch festgehaltene Ladungen hindurchbewegt, kann teilweise oder völlig in potentielle Energie verwandelt werden, die ihrerseits in innere Energie und diese wiederum in Strahlung übergehen kann, so daß der Anschein entsteht, als ob kinetische Energie direkt in Strahlung umgewandelt wäre.

Eine elektrische Ladung würde nach dem Vorangegangenen unter verschiedenen Bedingungen als Vorrats- und Austauschstelle der Energie wirken. Dies würde eine wesentliche Rolle bei chemischen Erscheinungen spielen, besonders bei Reaktionen, die unter Bindung oder Freiwerden von Wärme vor sich gehen.

Der Leser, der wissen möchte, ob es irgendeinen Beweis für diese Eigenschaften des Elektrons und Protons gibt, möge die früheren Veröffentlichungen des Verfassers* studieren.

Schenectady, NY, U S A, 127 Woodland Av.

---

* Phil. Mag. **7**, 493, 1929; Nature **124**, 728, 1929, Nr. 3132; Science **70**, 478, 1929; **71**, 340, 1930.

Bemerkung zur Arbeit von M. Siegbahn und T. Magnusson: „Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. I.“*

Von **K. F. Schotzky** in Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 1. Juli 1930.)

In der Arbeit „Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung I“, die sich mit der Prüfung optischer Strichgitter durch Spektralaufnahmen und Mikrophotogramme in ähnlicher Weise befaßt wie die in dieser Veröffentlichung nicht erwähnte Untersuchung von H. Seemann und dem Verfasser**, weisen M. Siegbahn und T. Magnusson darauf hin, daß die von Bäcklin benutzte Schneidenmethode wesensgleich ist mit der von H. Seemann für Kristallgitter angegebenen***. Es dürfte der Aufmerksamkeit der Herren Siegbahn und Magnusson entgangen sein, daß das für ihre Untersuchungen verwendete dritte, als neu beschriebene Verfahren gleichfalls von H. Seemann stammt, der es 1916 in derselben Arbeit, in der die Schneidenmethode erstmalig angegeben wird, veröffentlicht hat. Es besteht darin, daß ein so schmaler Streifen eines Kristallgitters zur Reflexion benutzt wird, daß er als zweiter Spalt dient. Die Vorteile dieser Seemannschen Methode sind bei natürlichen und künstlichen Gittern die gleichen. Wie sowohl aus der Seemannschen Arbeit ersichtlich ist und auch die praktischen Ausführungen von Siegbahn und Magnusson zeigen, ist bei dieser „Methode ohne Spalt“ eine wenig stumpfe Blende nicht zu entbehren. Sie kann nur etwas weiter vom Gitter entfernt sein als bei der eigentlichen Schneidenmethode, ohne daß dabei eine Beeinflussung der Breite der Spektrallinien eintritt.

---

* Manne Siegbahn und T. Magnusson, ZS. f. Phys. **62**, 439, 1930.

** H. Seemann und K. F. Schotzky, Über die Brauchbarkeit optischer Strichgitter für Röntgenspektralanalyse im Gebiet von 1 bis 2 Å. ZS. f. Phys. **55**, 252, 1929.

*** H. Seemann, Röntgenspektroskopische Methoden ohne Spalt. Ann. d. Phys. **49**, 470, 1916.

Nachtrag zu meiner Arbeit: Kritische Untersuchung der in der Literatur zu findenden Formeln für die Störung der Geschoßbewegung im Vakuum durch die Erdrotation*.

Von **O. v. Eberhard** in Essen.

Wie mir Herr P. Charbonnier freundlichst mitteilt, hat er selbst sein Lehrbuch vom Jahre 1907 bezüglich des Einflusses der Erdrotation auf die Geschoßbewegung in einer Veröffentlichung im Journal de l'école polytechnique (Jahrgang 1908) berichtigt und die Reduktion seiner Lösung auf die klassische durchgeführt.

---

* ZS. f. Phys. **60**, 528, 1930.

Autorenregister.

Ageew, N. und Sachs, G. Röntgenographische Bestimmung der Löslichkeit von Kupfer in Silber. S. 293.

Basu, K. Eigenwertproblem für einen Elektronendipol im Atomfeld. S. 304.

Bleeker, W. Über das Intensitätsverhältnis der Resonanz- und Interkombinationslinie von Ca. S. 760.

Böhm, J. s. Hevesy, G. v.

Bothe, W. Zertrümmerungsversuche an Bor mit Po-α-Strahlen. S. 381.

Braunbek, Werner. Die Moseleydiagramme der Ionisierungsspannungen der leichten Atome und Ionen. S. 20.

— Berechnung der Röntgen-K-Terme der leichtesten Elemente und der Edelgase aus optischen Ionisierungsspannungen. S. 154.

— Berichtigung zu meiner Arbeit: „Berechnung der Röntgen-K-Terme usw.". S. 718.

Brzozowska, Jadwiga. Über die Struktur der Bande von $\lambda = 2482{,}07$ bis $\lambda = 2476{,}06$ Å im Hg-Spektrum. S. 577.

Busse, W. Ausdehnung und Intensität von Debyelinien oder Ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparat-Dimensionen. S. 227.

Cordes, H. und Sponer, H. Die Molekülabsorption des Chlors, Broms, Jodchlorids und Jodbromids im äußersten Ultraviolett. S. 334.

Coster, D., Knol, K. S. und Prins, J. A. Unterschiede in der Intensität der Röntgenstrahlenreflexion an den beiden 111-Flächen der Zinkblende. S. 345.

Czerny, M. und Plettig, V. Über den Astigmatismus bei Spiegelspektrometern. II. S. 590.

Danilow, V. Über den Virialsatz in der relativistischen Gastheorie. S. 692.

Das, Panchanon. Über Raman- und Resonanzstrahlung. S. 224.

Doerffler, Heinz. Biegungs- und Transversalschwingungen piezoelektrisch angeregter Quarzplatten- S. 30.

Eberhard, O. v. Nachtrag zu meiner Arbeit: Kritische Untersuchung der in der Literatur zu findenden Formeln für die Störung der Geschoßbewegung im Vakuum durch die Erdrotation. S. 865.

Ekefors, Erik. Das Bogenspektrum von Stickstoff. S. 437.

Epstein, Z. A. Zur Theorie des Supraleitvermögens der Elemente. II. Über eine Grundvorstellung von der Entstehungsweise der Supraleitung. S. 640.

Eymers, Johanna G. Intensitätsmessungen im Bandenspektrum des Quecksilberhydrids. II. S. 396.

Faessler, A. s. Hevesy, G. v.

Fock, V. Bemerkung zum Virialsatz. S. 855.

Forró, Magdalene u. Patai, Emerich. Messungen von Kontaktpotentialen einiger Metalle. S. 444.

Fränz, H. Zertrümmerungsversuche an Bor mit α-Strahlen von RaC'. S. 370.

Frank, N. H. Zur Theorie der galvanomagnetischen, thermomagnetischen und thermoelektrischen Erscheinungen in Metallen. S. 596.

Franz, H. s. Meissner, W.

Fuchs, Otto. Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger organischer Dämpfe. S. 824.

Fujioka, Y. Intensitäten in He_2-Banden bei Entkopplung des Elektronenbahnimpulses. S. 175.

— s. Kronig, R. de L.

Gentile, G. Wechselwirkung zwischen einem H- und einem He-Atom und zwischen zwei He-Atomen. S. 795.

Gross, E. Über Änderung der Wellenlänge bei Lichtzerstreuung in Kristallen. S. 685.

Hevesy, G. v., Böhm, J. und Faessler, A. Quantitative röntgenspektroskopische Analyse mit Sekundärstrahlen. S. 74.

Heyse, Günther. Kohäsionseigenschaften von Calciumchloridkristallen. S. 138.

Honda, Kotarô. Über die ferromagnetischen Theorien von P. Weiss und W. Heisenberg. S. 141.

Hund, F. Zur Deutung der Molekelspektren V. Die angeregten Elektronenterme von Molekeln mit zwei gleichen Kernen (H_2, He_2, Li_2, N_2^+, N_2 ...). S. 719.

Hylleraas, Egil A. Bemerkungen zu meiner Arbeit: „Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms nach der Wellenmechanik". S. 291.

— Wellenmechanische Berechnung der Gitterenergie und der Gitterkonstante des Lithiumhydrids. S. 771.

Iwanenko, D. und Nikolsky, K. Über den Zusammenhang zwischen den Cauchy-Riemannschen und Diracschen Differentialgleichungen. S. 129.

Jakowlew, K. P. Über die Absorption der Kanalstrahlen durch feste Körper. S. 114.

Kleeman, R. D. Mögliche Elektroneneigenschaften. S. 859.

Knol, K. S. s. Coster, D.

Kondratjew, V. Die Träger einiger Flammenspektren. S. 322.

Kronenberger, Adam. Über die Absorption und Lumineszenz von Benzol und Benzolderivaten bei — 259°. S. 494.

Kronig, R. de L. und Fujioka, Y. Intensitäten in den Spektren zweiatomiger Moleküle bei Entkopplung des Elektronenbahnimpulses. S. 168.

Kuhn, Heinrich. Über die Deutung eines Typus von diffusen Bandenspektren. S. 458.

Kyropoulos, S. Dielektrizitätskonstanten regulärer Kristalle. S. 849.

Ladenburg, Rudolf und Wolfsohn, Günther. Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie. I. Über die Dispersion des Quecksilberdampfes im Ultraviolett. S. 616.

Lau, Ernst. Multiplex-Interferenzspektroskop. S. 313.

Leiss, Carl. Über einen verbesserten Quarzspektrographen. S. 287.

Liebmann, Gerhard. Die Temperaturstrahlung der ungefärbten Oxyde im Sichtbaren. S. 404.

Lindeman, H. s. Ornstein, L. S.

Lindh, Axel E. Zur Kenntnis des K-Röntgenabsorptionsspektrums der Elemente Ni, Cu und Zn. S. 106.

London, F. Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. S. 245.

Meissner, W. und Franz, H. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. VIII. Supraleitfähigkeit von Niobium. S. 558.

Mennicke, Ulrichfritz. Über die Breite von Spektrallinien bei Elektronenstoßanregung. S. 584.

Minkowski, R. Bemerkungen über den Einfluß der Selbstabsorption auf Intensitätsmessungen von Spektrallinien. S. 188.

— und Mühlenbruch, W. Die Übergangswahrscheinlichkeiten in den beiden ersten Dubletts der Hauptserie des Cäsiums. S. 198.

Mühlenbruch, W. s. Minkowski, R.

Nikolsky, K. s. Iwanenko, D.

Norinder, H. Ein besonderer Typus des Kathodenoszillographen. S. 672.

Ohshima, K. und Sachs, G. Röntgenuntersuchungen an der Legierung AuCu. S. 210.

Ornstein, L. S. und Lindeman, H. Die Intensitäten der Balmerlinien als Funktion der Anregungsbedingungen. S. 8.

Patai, Emerich s. Forró, Magdalene.

Pieńkowski, S. Über die Strukturen von Zellulosefasern des Holzes. S. 610.

Plettig, V. s. Czerny, M.

Pokrowski, G. I. Über eine mögliche Wirkung kurzwelliger Strahlung auf Atomkerne. S. 561.

Prins, J. A. Die Reflexion von Röntgenstrahlen an absorbierenden idealen Kristallen. S. 477.

— s. Coster, D.

Przeborski, A. Über die Struktur der Absorptionsbanden des Tellurs. S. 280.

Rajewsky, B. Anordnung zur Messung kleinster Lichtintensitäten. S. 576.

Raschevsky, N. v. Bemerkung zur Ionentheorie der Nervenreizung. S. 660,

— Über eine für die Biophysik interessante Art von Hysterese. S. 666.

Riezler, Wolfgang s. Rinne, Friedrich.

Rinne, Friedrich und Riezler, Wolfgang. Über die Plastizität von Steinsalz, Bromsilber und Jodsilber bei wechselnden Temperaturen. S. 752.

Rosenfeld, L. Bemerkung über die Invarianz der kanonischen Vertauschungsrelationen. S. 574.

Rusterholz, Alexander A. Über den Einfluß der Absorption bei Debye-Scherrer-Aufnahmen. S. 1.

Sachs, G. s. Ageew, N.

— s. Ohshima, K.

Sauter, Fritz. Lösung der Diracschen Gleichungen ohne Spezialisierung der Diracschen Operatoren. S. 803.

Schotzky, K. F. Bemerkung zur Arbeit von M. Siegbahn und T. Magnusson: „Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. I." S. 864.

Schulze, A. s. Steinwehr, H. v.

Smakula, Alexander. Über die Verfärbung der Alkalihalogenidkristalle durch ultraviolettes Licht. S. 762.

Sokolow, W. A. Kompensationselektrometer für radioaktive Messungen in radioinfizierten Gebäuden. S. 318.

Sponer, H. s. Cordes, H.

Stahel, Ernst. Über den Ursprung der weitreichenden α-Strahlen des Th C. S. 149.

Steinwehr, H. v. und Schulze, A. Über die Natur des explosiblen Antimons. S. 815.

Stuart, H. A. Über den Kerreffekt an Gasen und Dämpfen. II. Temperaturabhängigkeit und Ergebnisse für eine Reihe von organischen Molekülen. S. 533.

Tornier, Erhard. Eine neue Grundlegung der Wahrscheinlichkeitsrechnung. S. 697.

Visser, G. H. Notiz zur optischen Dissoziation des Cäsiumjodids. S. 402.

Vrkljan, V. S. Zur Frage der Abnahme der Lichtgeschwindigkeit. S. 688.

Weisskopf, V. und Wigner, E. Berechnung der natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie. S. 54.

Wigner, E. s. Weisskopf, V.

Wisniewski, Felix Joachim v. Die Diracschen und Maxwellschen Differentialgleichungen. S. 713.

Wolfsohn, Günther s. Ladenburg, Rudolf.

— Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie. II. Die Dispersion von Quecksilberdampf zwischen 7500 und 2950 Å. S. 634.

Zehnder, L. Welche Folgerungen müssen die klassische Physik und die Chemie aus dem Prinzip größter Einfachheit ihrer Grundlagen ziehen? S. 706.